

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-267256

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

F24H 1/00

(21)Application number : 2001-063074

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.2001

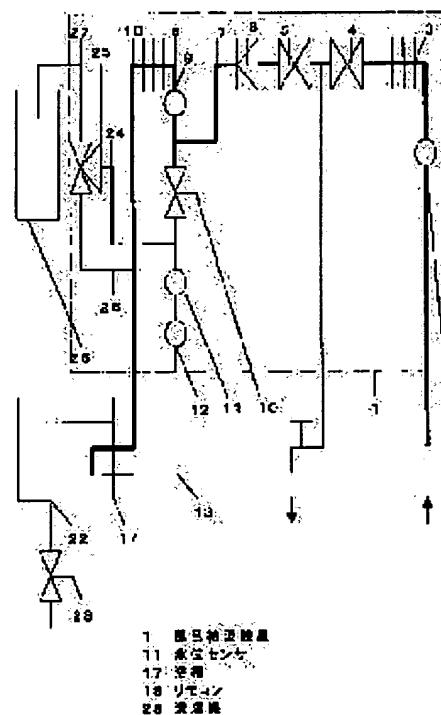
(72)Inventor : HAMANO NOBUO
ASADA TAKAO
IWANAGA MASAZUMI

(54) HOT-WATER SUPPLY APPARATUS FOR BATH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot-water supply apparatus for a bath ensuring bather's safety.

SOLUTION: It is cannot be detected that the bather has come out of a bathtub 17, even though a prescribed time has elapsed, the level in the bathtub 17 is reduced gradually, so that the bather, who has fallen unconscious having difficulty in breathing is avoided, so that the safety of the bather in the bathroom is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267265

(P2000-267265A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 9 6
G 0 3 F 3/10		G 0 3 F 3/10	B 2 H 1 1 4
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 41 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-66733

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 達夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成材料

(57) 【要約】

【課題】 赤外線レーザーによるダイレクト製版が可能であり、高感度で且つ現像安定性、即ち、現像ラチチュード及び保存安定性に優れるとともに、非画像部に色素汚れない画像形成材料を提供する。

【解決手段】 少なくとも、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素と、水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物と、を含有し、赤外線照射によりポジ画像又はネガ画像を形成することを特徴とするポジ型又はネガ型の画像形成材料。前記有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素は、 pK_a 3~17の解離性基を有する赤外線吸収色素である態様が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(A)有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素と、(B)水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物と、を含有し、赤外線照射によりポジ画像を形成することを特徴とする画像形成材料。

【請求項2】 少なくとも、下記(A)～(D)を含有し、赤外線照射によりネガ画像を形成することを特徴とする画像形成材料。

(A)有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素

(B)水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物

(C)熱により酸を発生する化合物

(D)酸により架橋する架橋剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷用版材やカラーブーフ、フォトレジスト及びカラーフィルターとして使用できる画像形成材料に関する。特に、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザーを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用原版に使用可能なポジ型又はネガ型の画像形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザー（以下、「赤外線レーザー」という場合がある。）は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらの赤外線レーザーは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い画像形成材料、即ち、赤外線照射により光化学反応等が起こり、現像液に対する溶解性が大きく変化する画像形成材料への要望が近年高まっている。

【0003】このような赤外線レーザーにより記録可能な画像形成材料として、例えば、国際出願WO97/39894号には、水系現像液に溶解するポリマーと、該ポリマーの現像液への溶解性を低下させるが、熱により溶解性が向上する赤外線吸収剤とを含有し、赤外線を照射することによりポジ型に画像形成する画像形成材料が開示されている。ここに用いられる赤外線吸収剤は、ポリマーの現像液への溶解性を抑制する機能を有するものである。一方、ネガ型の画像形成材料としては、例えば、特開平8-276558号において、光を吸収し熱を発生する物質、アルカリ可溶性樹脂、分子内に4～8個のベンゼン核を有する特定のフェノール誘導体よりなり、赤外線を照射することによりネガ型に画像形成する記録材料が開示されている。しかしながら、これらの画像形成材料では、いずれにおいても、未だ赤外線レーザー露光に対する十分な感度を得るまでに至っておらず、

現像性を含め、より高感度に、且つ安定した画像形成性は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、赤外線を放射する赤外線レーザーを用いて、直接コンピュータ等のデジタルデータから製版することができ、且つ前記赤外線に対し高感度であり、現像安定性、即ち、現像ラチチュード及び保存安定性に優れた画像形成材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、赤外線レーザーを走査して直接製版することのできる画像形成材料の構成成分に関し鋭意検討を重ねた結果、(1)赤外線の照射によりポジ画像を形成するポジ型の画像形成材料では、赤外線吸収剤は、併用する高分子化合物のアルカリ性水溶液に対する溶解抑制効果を有するため、本来、それ自身が現像液に溶解する系では前記効果を発揮し得ないおそれがあるが、敢えて赤外線吸収剤として、アルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を用いること、

(2)赤外線の照射によりネガ画像を形成するネガ型の画像形成材料では、感度の向上手段として、色素添加量を増加し光吸収効率を高めることが挙げられるが、色素添加量を増加すると現像性が大きく低下するとともに、アルカリ性水溶液中に排出された場合に、色素が液中に溶解されずに浮遊等して存在し、非画像部における現像阻害を生じたり、色素の付着による色素汚れを生ずるといった問題を生ずるため、赤外線吸収剤として、アルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を用いること、により、画像形成材料の高感度化が図れるとともに、現像ラチチュード、保存安定性をさらに向上させうることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

【0006】<1> 少なくとも、(A)有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素と、(B)水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物と、を含有し、赤外線照射によりポジ画像を形成することを特徴とする画像形成材料である。

【0007】<2> 少なくとも、下記(A)～(D)を含有し、赤外線照射によりネガ画像を形成することを特徴とする画像形成材料である。

(A)有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素

(B)水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物

(C)熱により酸を発生する化合物

(D)酸により架橋する架橋剤

【0008】前記有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素としては、pKa3～17の解離性基を有する赤外線吸収色素が好ましい。また、前記ポジ型又はネガ型の画像形成材料の使用態様としては、支持体上に、

少なくとも、前記本発明の画像形成材料よりなる感光層を設けた平版印刷用原版とする態様が好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の画像形成材料及びこれを用いた平版印刷用原版について詳細に説明する。本発明の画像形成材料は、少なくとも、(A)有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素と、(B)水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物とを含有して構成される赤外線感応性の画像形成材料（以下、「ポジ型の画像形成材料」と称する。）であり、また、前記 (A) 赤外線吸収色素及び (B) 高分子化合物に加え、さらに、少なくとも (C) 熱により酸を発生する化合物と、(D) 酸により架橋する架橋剤とを含有して構成される赤外線感応性の画像形成材料（以下、「ネガ型の画像形成材料」と称する。）である。尚、前記赤外線吸収色素は、製造適性上の理由から有機溶剤に可溶であることが必要である。

【0010】本発明の画像形成材料の画像形成プロセスは、以下の通りである。前記本発明のポジ型の画像形成材料では、赤外線レーザーを照射することによりレーザー光が効率よく吸収され、その吸収エネルギーの蓄積により露光部分のみが発熱してアルカリ水に可溶性となり、アルカリ現像処理により露光部のみが現像除去されて、所望の画像が形成される。一方、前記本発明のネガ型の画像形成材料では、赤外線レーザーを照射することにより、その照射部分に存在する赤外線吸収色素によりレーザー光が効率よく吸収され、その吸収エネルギーの蓄積により露光部分のみが発熱して酸を発生する。この発生した酸により共存する架橋剤が架橋反応を起こし、露光部のみがアルカリ水に不溶性となって像を形成する一方、非露光部ではアルカリ現像処理により現像除去されて、所望の画像が形成される。

【0011】〔(A)有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素〕本発明の画像形成材料では、固体レーザーや半導体レーザー等から放射される赤外線照射光を吸収する赤外線吸収剤として、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を使用する。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際、本発明の画像形成材料が、ネガ型の場合には、発生した熱により後述の (C) 熱により酸を発生する化合物が分解して酸を発生し、またポジ型の場合には、赤外線レーザーの走査により、その部分で照射光を吸収し、発生した熱によりアルカリ水に対する溶解性を高めることができる。本発明で用いる、前記有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素としては、波長 760～1200nm の赤外線を有効に吸収しうる染料が好ましく、中でも、波長 760～1200nm の領域に吸収極大を有する染料がより好ましい。

【0012】また、前記赤外線吸収色素としては、水に対して不溶である一方、塗布液状に調製した本発明の画

像形成材料を所望の支持体上に均一に塗布しうる観点から、有機溶剤に対し可溶性のものであり、且つその分子構造中にアルカリ水に対し解離性を示す、即ち、 pK_a 17以下の、好ましくは pK_a 3～17の解離性基（以下、「アルカリ水解離性基」という場合がある。）を有する赤外線吸収色素であることが好ましい。

【0013】前記水不溶性の赤外線吸収色素としては、実用上、実質的に水に溶解し得ないものを指すが、極微量の範囲で水に溶解するものであってもよい。一方、前記赤外線吸収色素のアルカリ水に対する可溶性の程度としては、特に制限されるものではないが、目視によって固体微粒子が認められない程度の可溶性を有していればよく、作業効率及び本発明の効果を十分に奏する観点から、溶解性が良好なものである程好ましい。また、前記赤外線吸収色素の有機溶剤に対する可溶性の程度としては、実用上、溶媒に容易に溶解し、その全量が溶解しうるものが好ましいが、必ずしも全量が容易に溶解する必要はなく、その全量が完全に溶解し得ず、液中にその一部が分散状態で存在するようなものであっても、均一且つ安定に存在していればよく、塗布等する場合に支障を来すことがなく、均一性及び安定性が保てるものであればよい。

【0014】本発明に係る赤外線吸収色素は、有機溶剤に可溶な色素であることから、塗布液状の画像形成材料を作製した場合に、均一かつ安定な塗布液とすることができ、また、アルカリ水中において解離を起こすため、アルカリ性の水溶液（以下、「アルカリ現像液」という場合がある。）を用いることにより、迅速、良好な現像処理を行うことができる。従って、現像時にアルカリ現像液に浸漬した場合、不要な赤外線吸収色素は、画像形成材料中からアルカリ現像液内に排出されるが、該色素成分はアルカリ現像液に解離して溶出されるために、多量の赤外線吸収色素を使用した場合でも、不要な赤外線吸収色素を画像形成材料中から容易に且つ完全に溶解除去することができる。即ち、多量の赤外線吸収色素の使用による高感度化が可能となり、その一方、現像時に除去されずに残存する赤外線吸収色素による、非画像部の色素汚れの発生をも防止することができる。また、赤外線吸収色素が、現像液中に浮遊することによる現像阻害や色素付着による、非画像部の色素汚れの発生を防止することもできる。

【0015】さらに、ポジ型の画像形成材料においては、赤外線吸収色素としてアルカリ可溶性のものを用いても、該赤外線吸収色素の多量使用が可能のため、本来赤外線吸収色素が有する高分子化合物に対する溶解抑止効果をも十分に確保することができる。また、現像性の向上により、現像時の現像処理条件の影響を受け難い、広い現像ラチチュードを得ることができるため、高温保存等による画像形成材料の現像性の低下を防止することができ、結果的に画像形成材料としての保存安定性の向

上を図ることができる。

【0016】前記赤外線吸収色素において、先ず、本発明の画像形成材料がネガ型である場合に使用できる赤外線吸収色素について説明する。前記有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」、有機合成化学協会編集、昭和45年刊；THE CYANINE DYES AND RELATED COMPOUNDS, Frances. M. Harmer 著；Infrared Absorbing Dyes. Edited by Masaru Matsuoka, 1990年）に記載されている公知のものにアルカリ水解離性基を導入したものを用いることができる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラソロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料等の染料にアルカリ水解離性基を導入したものが挙げられ、中でも、赤外光若しくは近赤外光を高効率に吸収しうるものが好ましい。

【0017】前記染料のうち、赤外光若しくは近赤外光を吸収しうる染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載のシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載のメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載のナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載のスクワリウム色素、英国特許434, 875号に記載のシアニン染料、米国特許5, 380, 635号に記載のジヒドロペリミジンスクアリウム染料等にアルカリ水解離性基を導入したものを挙げることができる。

【0018】さらに、染料として、米国特許第5, 156, 938号に記載の近赤外吸収増感剤にアルカリ水解離性基を導入したものも好適に用いることができる。また、米国特許第3, 881, 924号に記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4, 327, 169号）に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載のピリリウム系化合物、特開昭59-216146号に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩、特公平5-13514号、同5-19702号に記載のピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等にアルカリ水解離

性基を導入したものも好適に用いることができる。

【0019】また、米国特許第4, 756, 993号明細書に記載の式（I）及び（II）で表される近赤外吸収染料にアルカリ水解離性基を導入したものも好適に挙げることができる。

【0020】前記アルカリ水解離性基としては、 pK_a 17以下に解離性を有する酸基、酸基の前駆体又はその共役塩基が挙げられ、中でも、 pK_a 3～17に解離性を有する酸基、酸基の前駆体又はその共役塩基が好ましく、 pK_a 6～13に解離性を有する酸基、酸基の前駆体又はその共役塩基がより好ましい。前記 pK_a が、3未満であると、保水性が高く、経時変化が大きく画像形成材料の保存安定性に劣ることがあり、 pK_a が17を超えると、逆に親水性が低下するため、現像不良や非画像部に汚れを生ずることがある。

【0021】前記酸基、酸基の前駆体又はその共役塩基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（ R^4O- ）、メルカプト基、置換カルボニル基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基又はその共役塩基、カルバモイル基、ウレタン基、ウレア基、チオウレア基、 N -アルキルスルファモイル基、又はその共役塩基、 N -アリールスルファモイル基又はその共役塩基、 N -アシルスルファモイル基又はその共役塩基、 N -アルキルスルホニルスルファモイル基又はその共役塩基、 N -アリールスルホニルスルファモイル基又はその共役塩基、 N -アルキルスルホニルカルバモイル基又はその共役塩基、 N -アリールスルホニルカルバモイル基又はその共役塩基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、シアノ基、アルコキシシリル基、アリーロキシシリル基、ヒドロキシシリル基又はその共役塩基等を好適に挙げることができる。前記酸基、酸基の前駆体又はその共役塩基は、2以上の赤外線吸収色素の間で2価の炭化水素連結基を介して結合されていてもよい。但し、既に水素が解離したアルカリ水解離性基を持つ赤外線吸収色素や両性イオン型の赤外線吸収色素は、有機溶剤への溶解性が低く塗布時の塗布適性に劣り、また保水性が高いため、前記同様経時変化が大きいといった観点から好ましくない。

【0022】上記のうち、アルカリ水解離性基としては、置換オキシ基がより好ましい。前記置換オキシ基（ R^4O- ）としては、 R^4 が、水素原子を除く一価の非金属原子団であるものが使用可能であり、中でも、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基（ R^4CO-O- ）、カルバモイルオキシ基、 N -アルキルカルバモイルオキシ基、 N -アリールカルバモイルオキシ基、 N 、 N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N 、 N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナト

オキシ基等が挙げられる。

【0023】また、前記アシルオキシ基 (R^4CO-O) におけるアシル基 (R^4CO-) としては、 R^4 が、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基のものを挙げることができる。ここで、置換基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基が好ましい。

【0024】前記置換オキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モリホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メ*

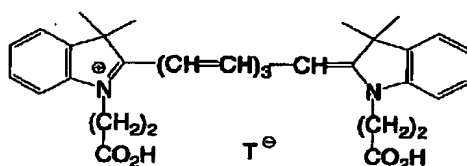
*チシルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が好ましい。

【0025】本発明に用いる赤外線吸収色素としては、 $pK_a3 \sim 17$ のアルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素が好ましく、 $pK_a6 \sim 13$ のアルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素がより好ましい。前記有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素としては、例えば、以下に示す化合物を挙げることができるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

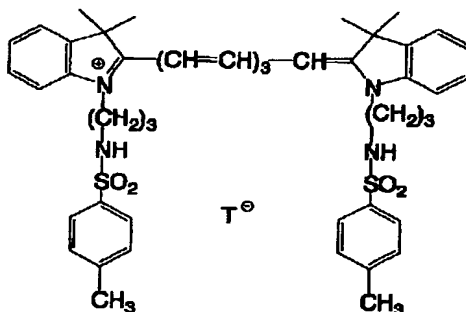
【0026】

【化1】

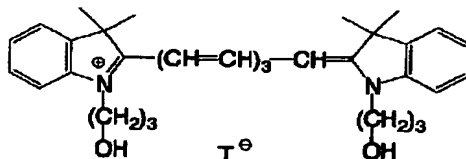
A-1)



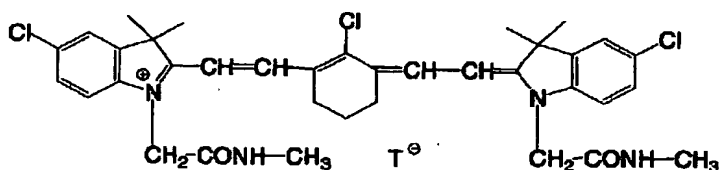
A-2)



A-3)



A-4)

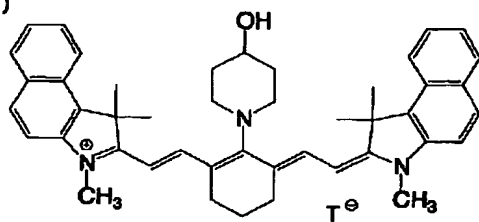


【0027】

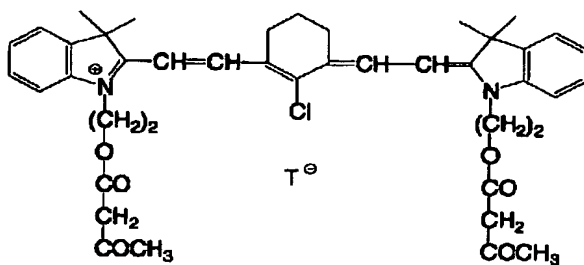
【化2】

9
A-5)

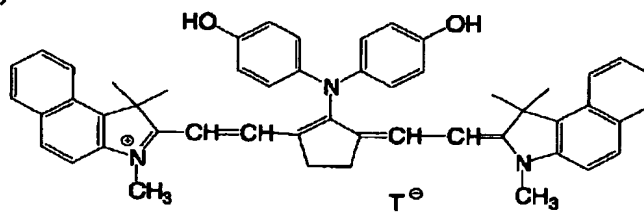
10



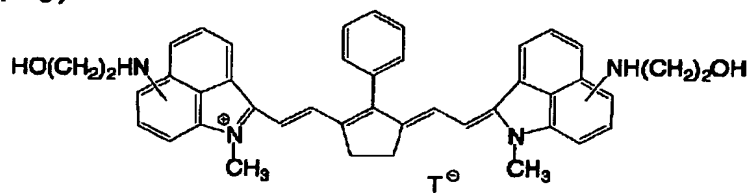
A-6)



A-7)



A-8)

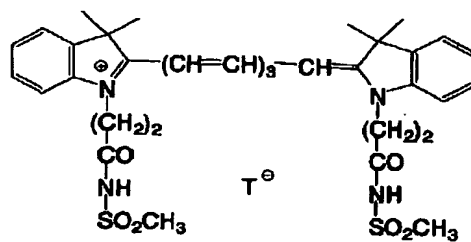


【0028】

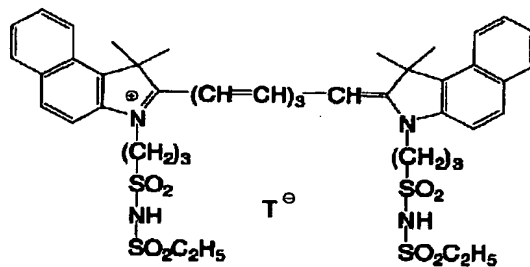
【化3】

11
A-9)

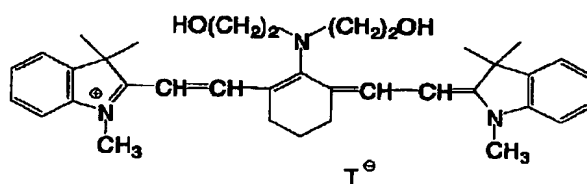
12



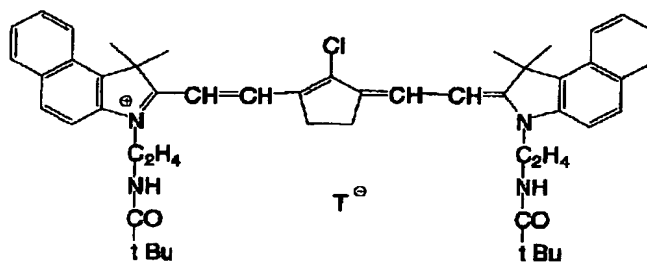
A-10)



A-11)

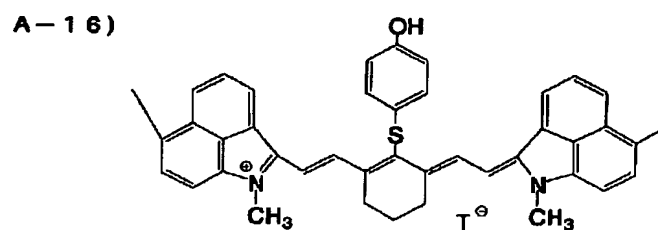
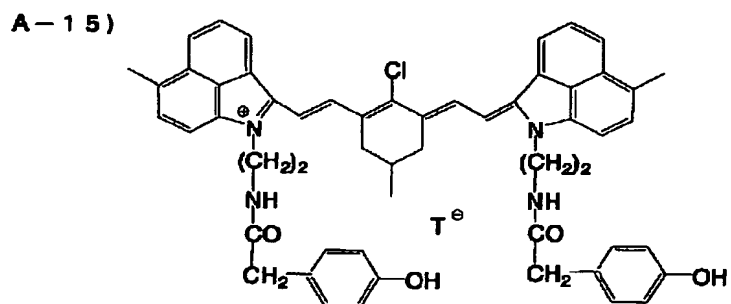
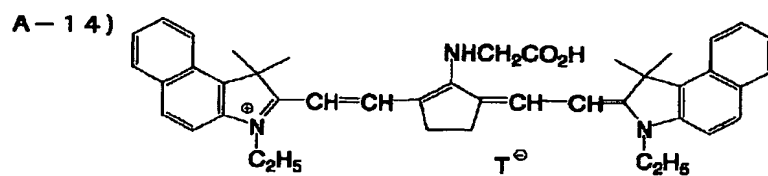
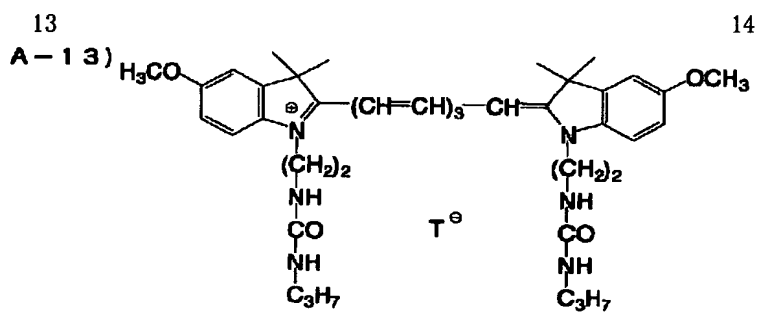


A-12)



【0029】

【化4】

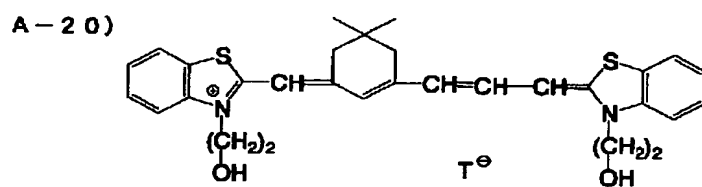
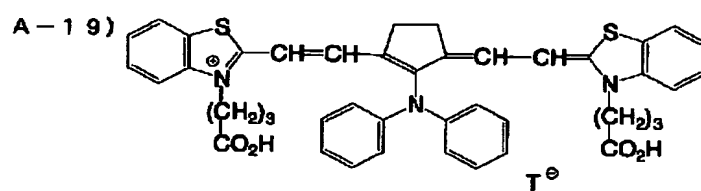
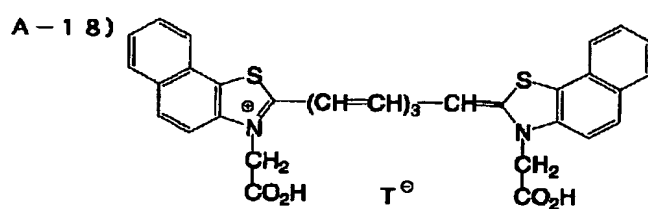
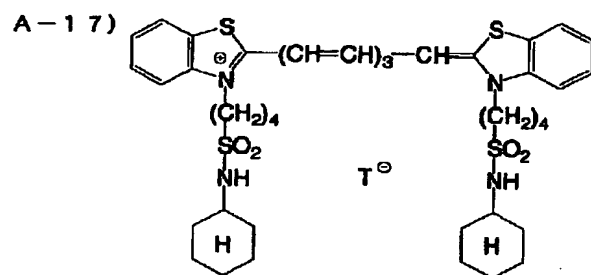


【0030】

【化5】

15

16

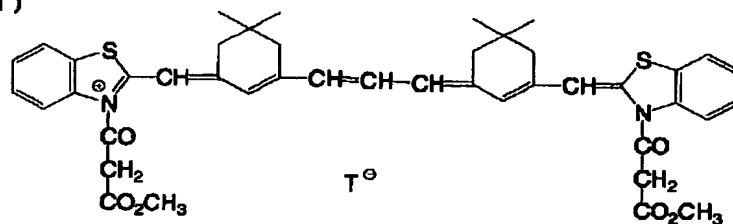


【0031】

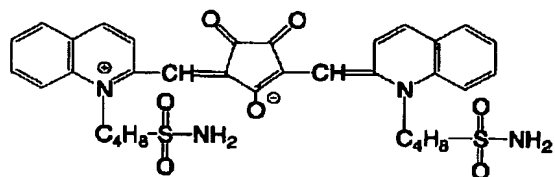
【化6】

17
A-21)

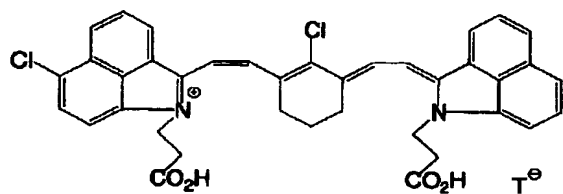
18



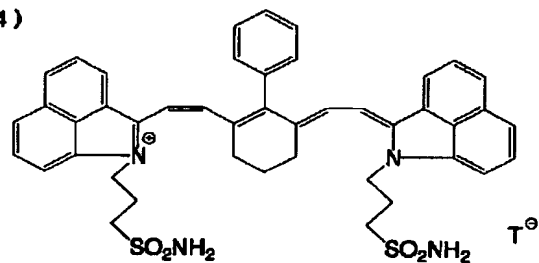
A-22)



A-23)



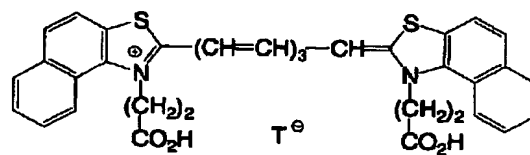
A-24)



【0032】

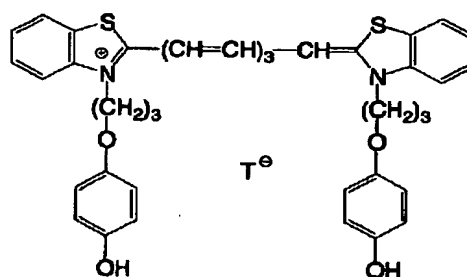
【化7】

19
A-25)

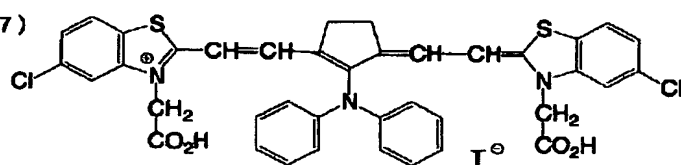


20

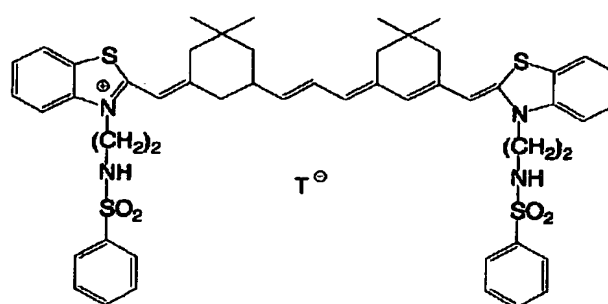
A-26)



A-27)



A-28)

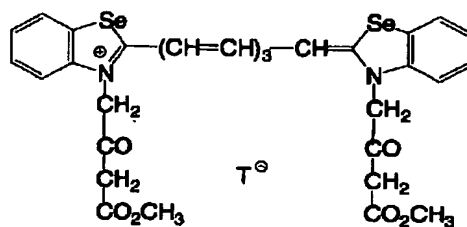


【0033】

30 【化8】

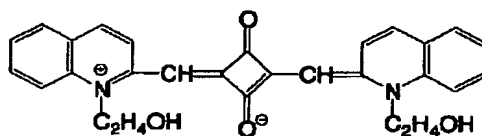
21

A-29)

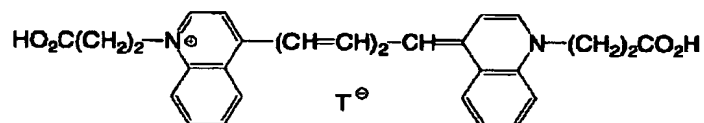


22

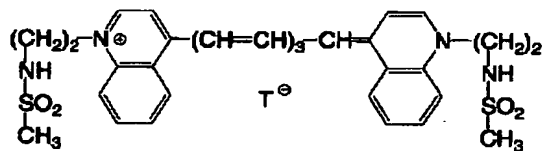
A-30)



A-31)



A-32)



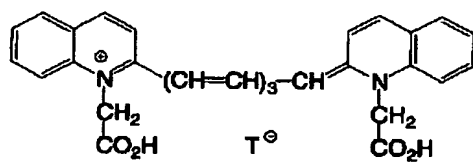
【0034】

【化9】

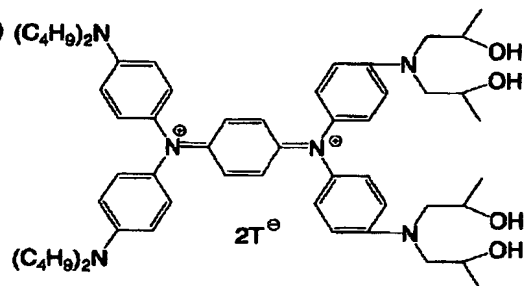
23

24

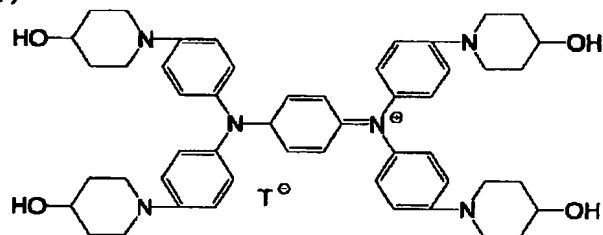
A-33)



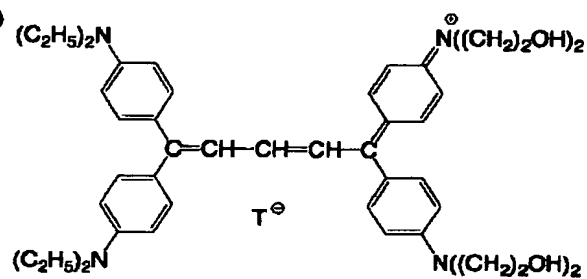
A-34)



A-35)



A-36)

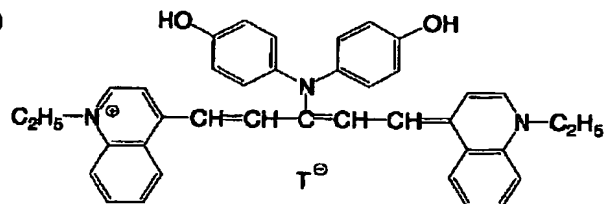


【0035】

【化10】

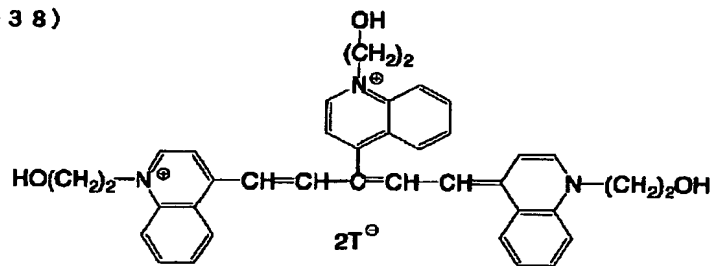
25

A-37)

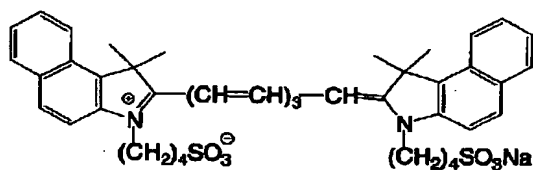


26

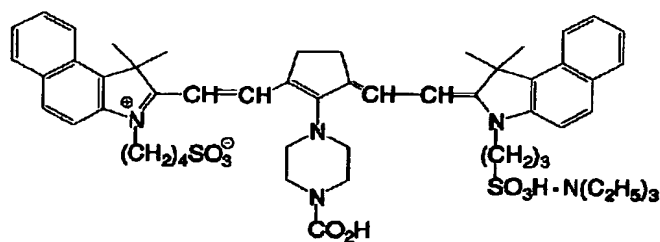
A-38)



A-39)



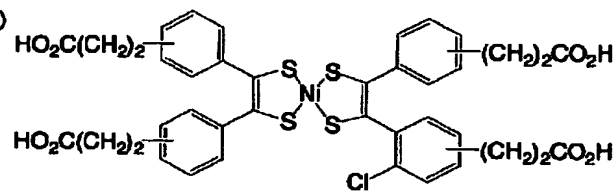
A-40)



【0036】

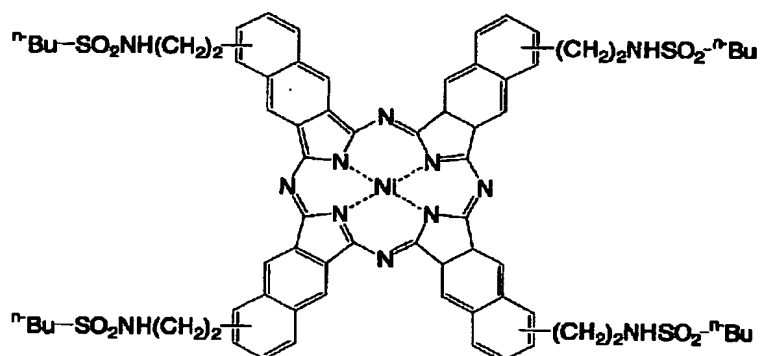
【化11】

27
A-41)

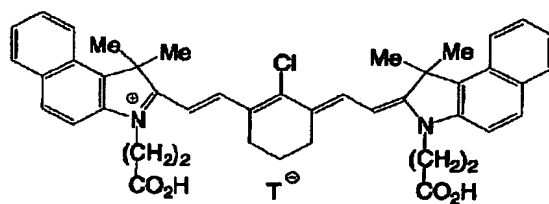


28

A-42)



A-43)

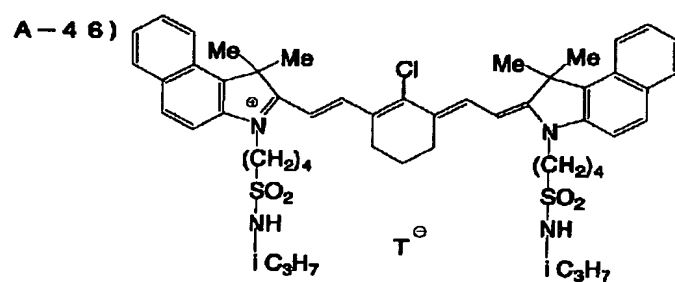
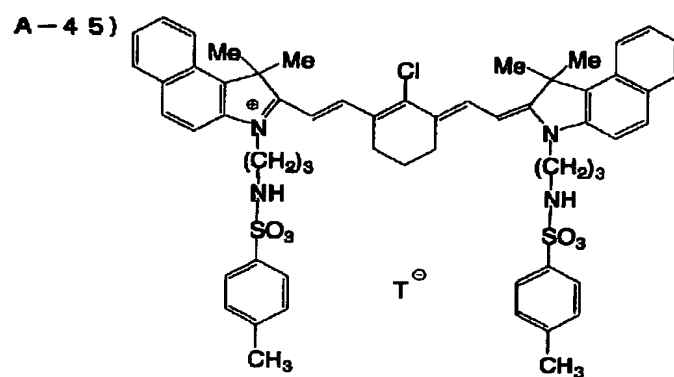
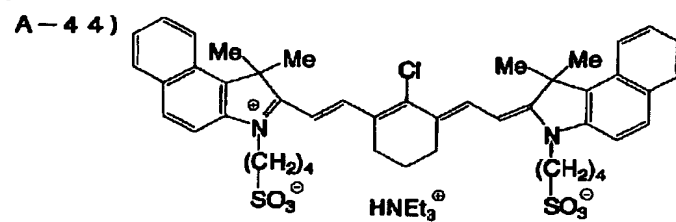


【0037】

【化12】

29

30



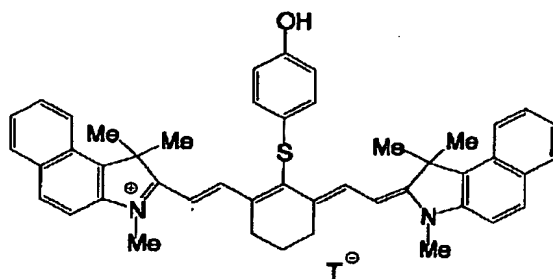
【0038】

【化13】

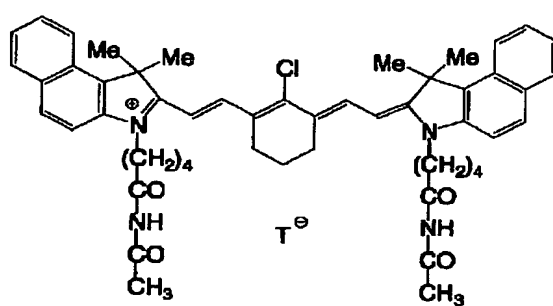
31

32

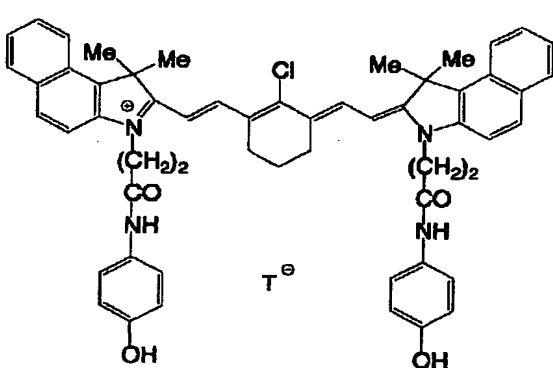
A-47)



A-48)



A-49)



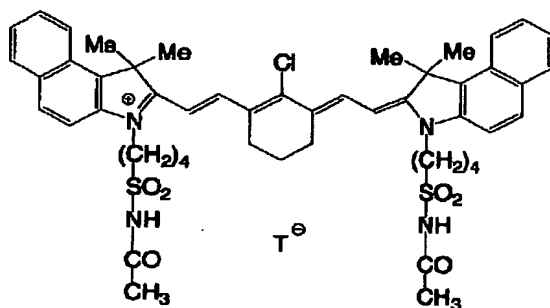
【0039】

30 【化14】

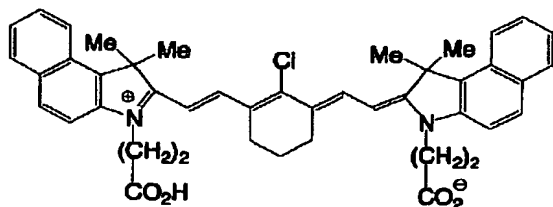
33

34

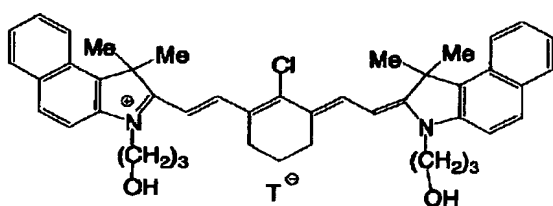
A-50)



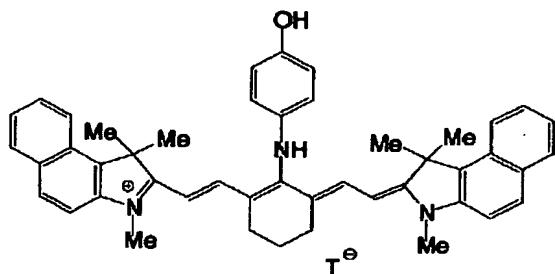
A-51)



A-52)



A-53)

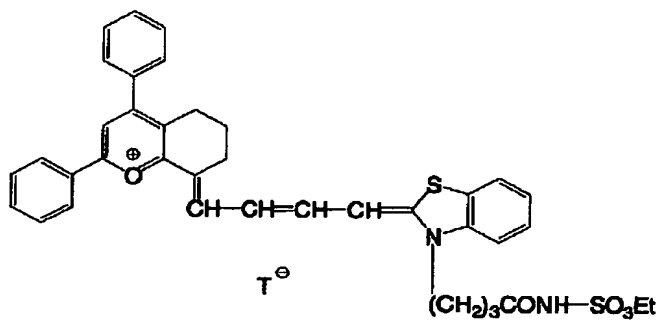


【0040】

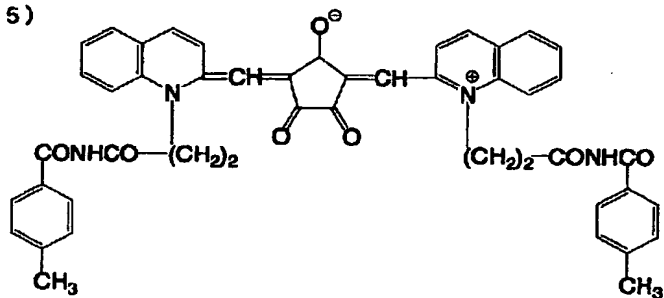
【化15】

35
A-54)

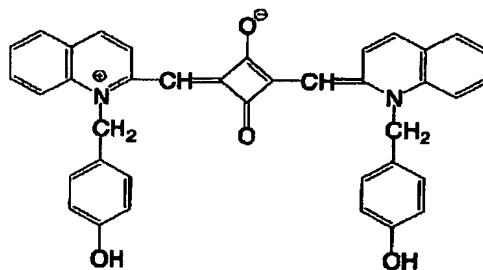
36



A-55)



A-56)

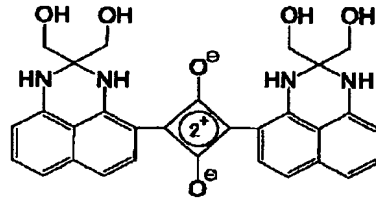


【0041】

【化16】

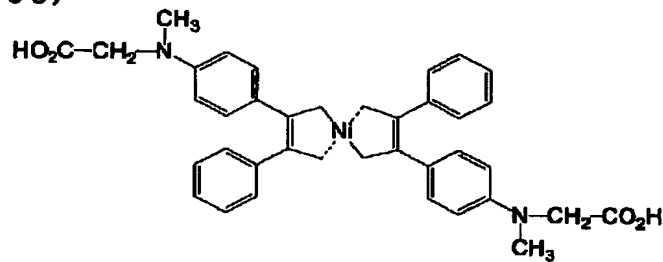
37

A-57)

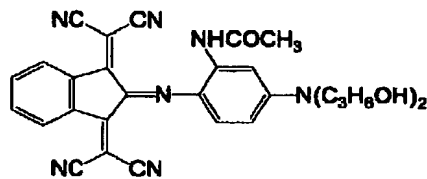


38

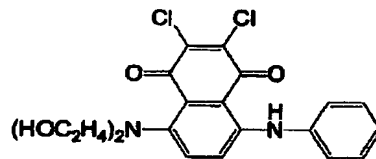
A-58)



A-59)



A-60)



【0042】前記A-1～A-38及びA-43～A-53 (A-22、A-30、A-44及びA-51を除く。)の構造式中、T⁻は、1価の対アニオンを表す。1価の対アニオンとしては、中でも、ハロゲンアニオン(F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)、ルイス酸アニオン(BF₄⁻、PF₆⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻)、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンが好ましい。前記アルキルスルホン酸アニオンの構造中のアルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。中でも、炭素数1～12の直鎖状アルキル基、炭素数3～12の分岐状アルキル基又は炭素数5～10の環状アルキル基が好ましい。

【0043】前記アリールスルホン酸アニオンとしては、1個のベンゼン環を有してなるもの、2個又は3個のベンゼン環が縮環してなるもの、ベンゼン環と不飽和5員環とが縮環してなるものが挙げられ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナプテニル基、フルオレニル基等を挙げることができる。中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

【0044】本発明の画像形成材料における、前記有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し、0.01～50重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましく、1～20重量%が最も好ましい。前記添加量が、0.01重量%未満であると、感度が低くなることがある。一方、50重量%を越える場合でも、非画像部に色素汚れを生ずることにはないが、平版印刷用原板として用いた際に、その耐刷性が低下することがある。アルカリ水解離性基を有する赤外線吸収色素を使用した、本発明の画像形成材料では、画像形成材料の全固形分重量に対し、50重量%を越える範囲で赤外線吸収色素を使用しても、現像時に画像形成材料中の不要な色素が完全に除去することができ、非画像部に色素汚れを生ずるこ

ともない。前記赤外線吸収色素は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこに添加してもよい。

【0045】次に、本発明の画像形成材料がポジ型の場合に使用できる赤外線吸収色素について説明する。ポジ型の画像形成材料に赤外線吸収剤として赤外線吸収色素を用いる場合には、未露光部は現像抑制される一方、露光部では現像抑制が解除されて現像が促進される（ポジ作用）ことが必要なため、その点でオニウム塩型構造のものが特に好ましく、具体的には、前記のネガ型の場合に使用可能な赤外線吸収色素のうち、シアニン色素、ピリリウム塩にアルカリ水解離性基を導入したものが特に好ましい。これらの詳細については前述の通りである。

【0046】本発明の画像形成材料がポジ型である場合にも、前述のネガ型の場合に使用できる赤外線吸収色素の添加量と同量の赤外線吸収色素を添加することができる。

【0047】本発明のポジ型の画像形成材料には、さらに感度及び現像ラチチュードを向上させる目的で、前記シアニン色素、ピリリウム塩以外の他の染料等（前述のネガ型の画像形成材料に使用できる赤外線吸収色素）を含有させることもできる。

【0048】〔(B) 水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物〕本発明の画像形成材料に使用できる水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物としては、下記(1)～(6)の酸性基を主鎖及び／又は側鎖の構造中に有するアルカリ水可溶性の高分子を用いることができる。

- (1) フェノール基 ($-\text{Ar}-\text{OH}$)
- (2) スルホンアミド基 ($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$)
- (3) 置換スルホンアミド系酸基（以下、「活性イミド基」という。）
〔 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}$ 〕
- (4) カルボン酸基 ($-\text{CO}_2\text{H}$)
- (5) スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)
- (6) リン酸基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)

【0049】前記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0050】前記(1)～(6)の酸性基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、以下のものが挙げられる。

(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール（m-、p-又はm-/p-混合のいずれでもよい。）とホルムアルデヒドとの

縮重合体等のノボラック樹脂又はピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有するモノマーを共重合させた共重合体を挙げることでもある。

【0051】フェノール基を側鎖に有するモノマーとしては、フェノール基を側鎖に有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に挙げることができる。

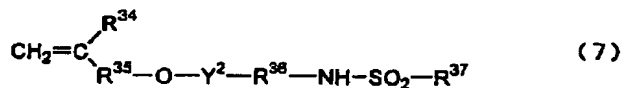
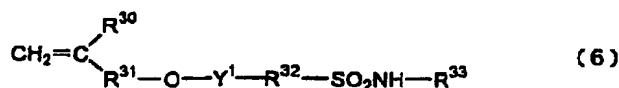
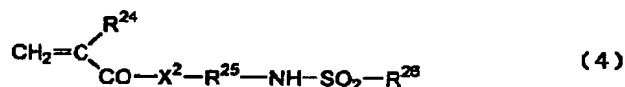
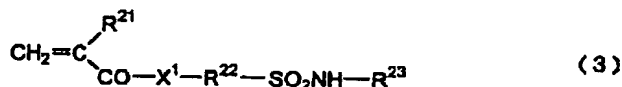
【0052】前記フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子の重量平均分子量としては、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ のものが、数平均分子量としては、 $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが、画像形成性の点で好ましい。

【0053】また、フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子は、単独での使用のみならず、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、m-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、o-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。これらの縮重合体も、重量平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ のもの、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが好ましい。

【0054】(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物を主たるモノマーとする重合体、即ち、単体重合体又は前記モノマーに他の重合性モノマーを共重合させた共重合体を挙げることができる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの酸素原子が結合したスルホン

41

アミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結合と、をそれぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基と、を有する低分子化合物が好ましい。前記低分子化合物としては、例えば、下*



【0056】式中、X¹、X²は、それぞれ独立に酸素原子又はNR¹⁷を表す。R²¹、R²⁴は、それぞれ独立に水素原子又はCH³を表す。R²²、R²⁵、R²⁹、R³²、R³⁶は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。R²³、R³³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、R²⁶、R³⁷は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。R²⁸、R³⁰、R³⁴は、それぞれ独立に水素原子又はCH³を表す。R³¹、R³⁵は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y¹、Y²は、それぞれ独立に単結合又はCOを表す。

【0057】中でも、m-アミノスルホニルフェニルメ

40

*記一般式(3)～(7)で表される化合物が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0055】

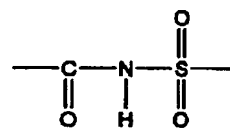
【化17】

メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0058】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物を主たるモノマーとする重合体を挙げることができる。活性イミド基を有する化合物を主たるモノマーとする重合体としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

【0059】

【化18】



【0060】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適

50

に挙げることができる。

【0061】(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、1分子中に、カルボン酸基と重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する化合物を主たるモノマーとする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、1分子中に、スルホン酸基と重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する化合物を主たるモノマーとする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、1分子中に、リン酸基と重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する化合物を主たるモノマーとする重合体を挙げることができる。

【0062】前記水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物としては、構造中に前記(1)～(6)の酸性基を主鎖及び／又は側鎖に有するアルカリ可溶性の高分子化合物のうち、前記(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基又は(3)活性イミド基のいずれかを構造中に有する高分子化合物が好ましく、(1)フェノール基を構造中に有する高分子化合物がより好ましい。また、前記高分子化合物としては、前記酸性基(1)～

(3)より選ばれるいずれかを有する1種類のモノマーのみからなる共重合体のみならず、前記酸性基(1)～(3)より選ばれる同種の酸性基を有するモノマーを2種以上、或いは異種の酸性基を有するモノマーを2種以上、共重合させた共重合体であってもよい。前記異種の酸性基を有するモノマーとしては、前記酸性基(1)～(3)より選ばれるいずれかを有するモノマーのほか、前記酸性基(4)～(6)等の他の酸性基を有して構成

【0063】前記各種共重合体は、前記酸性基(1)～(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位を共重合体中に10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むことがより好ましい。前記モノマー構成単位の含有量が、10モル%未満であると、現像ラチチュードが狭くなることがある。

【0064】さらに、前記各種共重合体における、前記酸性基(1)～(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位(M)と、他のモノマー構成単位(m)との配合重量比(m:M)としては、現像ラチチュードの点から、50:50～5:95が好ましく、40:60～10:90がより好ましい。

【0065】前記共重合体の合成方法としては、従来より公知のグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0066】前記各種共重合体を構成するモノマーとしては、例えば、下記(a)～(1)に挙げるモノマーを挙げることができる。

【0067】(a) 2-ヒドロキシエチルアクリレート

又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類。

(b) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

10 (c) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0068】(d) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド又はメタクリルアミド。

(e) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(f) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(g) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0069】(h) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(i) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類。

(j) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(k) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(1) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0070】前記水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に関わらず、膜強度の点で、重量平均分子量が2000以上、数

平均分子量が500以上のものが好ましく、重量平均分子量が5000~300000、数平均分子量が800~250000であり、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）が1.1~10のものがより好ましい。

【0071】前記水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物の含有量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し30~99重量%が好ましく、40~95重量%がより好ましく、50~90重量%が最も好ましい。前記含有量が、30重量%未満であると、記録層の耐久性が劣化することがあり、99重量%を越えると、感度、耐久性の点で劣化することがある。また、前記高分子化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組合わせて用いてもよい。

【0072】〔(C)熱により酸を発生する化合物〕本発明の画像形成材料がネガ型の場合、加熱時に酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」という。）を併用する。この酸発生剤は、100℃以上に加熱することにより分解して酸を発生する化合物を指す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。

【0073】前記酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩を好適に挙げることができる。具体的には、米国特許4,708,925号や特開平7-20629号に記載の化合物を挙げることができ、中でも、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。

【0074】前記ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号に記載のジアゾニウム塩化合物、米国特許第2,632,703号明細書に記載のジアゾニウム化合物、特開平1-102456号、特開平1-102457号の各公報に記載のジアゾ樹脂も好適に挙げることができる。また、米国特許5,135,838号、米国特許5,200,544号に記載のベンジルスルホナート類、特開平2-100054号、特開平2-100055号、特願平8-9444号に記載の活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。その他特開平7-271029号に記載の、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。

【0075】前記酸発生剤の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し0.01~50重量%が好ましく、0.1~40重量%がより好ましく、0.5~3

0重量%が最も好ましい。前記添加量が、0.01重量%未満であると、画像が得られないことがあり、50重量%を越えると、非画像部に汚れを発生することがある。

【0076】前記酸発生剤は、1種のみを単独で使用しても、2種以上を組合わせて使用してもよい。なお、前記酸発生剤は、紫外線照射によっても分解できるため、本発明の画像形成材料は、赤外線だけではなく紫外線によっても画像形成が可能である。

10 【0077】〔(D)酸により架橋する架橋剤〕本発明の画像形成材料がネガ型である場合、酸により架橋する架橋剤（以下、単に「架橋剤」という場合がある。）を併用する。

本発明に使用可能な架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

(i) アルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物 (ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基又はN-アシルオキシメチル基を有する化合物

20 (iii) エポキシ化合物

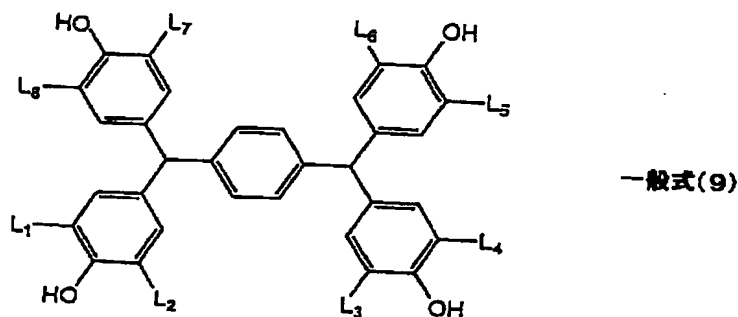
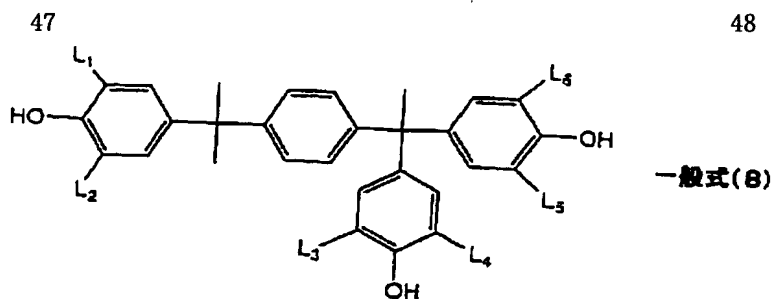
以下に、上記(i)~(iii)のそれぞれについて詳細に説明する。

【0078】(i) アルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物又は複素環化合物が挙げられる。但し、フェノール類とアルデヒド類とを塩基性条件下で重縮合させたレゾール樹脂は、架橋性には優れる一方、熱安定性に劣るため、高温環境下に長期間保存した場合、均一な現象が困難となるため好ましくない。

30 【0079】前記ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物又は複素環化合物の中でも、ヒドロキシ基に隣接する位置にヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基を有する化合物が好ましい。アルコキシメチル基を有する場合、該アルコキシメチル基は、炭素数18以下の化合物であることが好ましく、中でも、下記一般式(8)~(11)で表される化合物がより好ましい。但し、本発明において

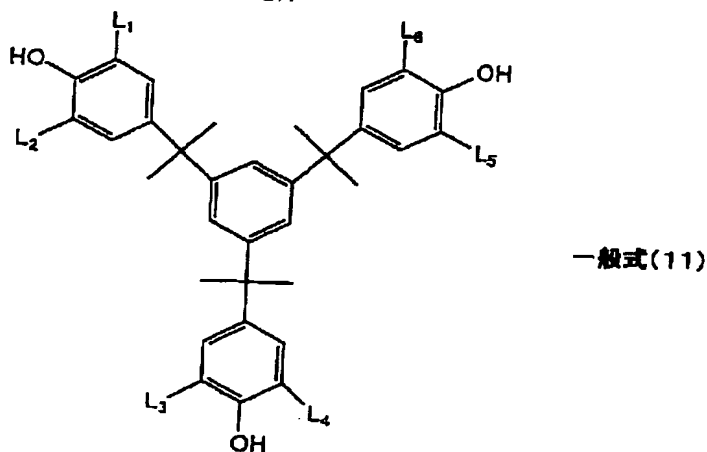
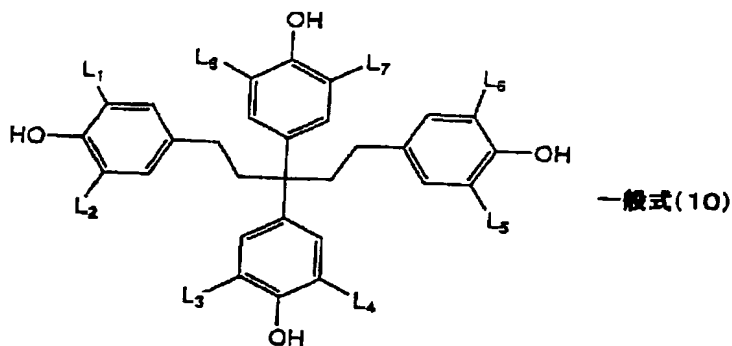
40 【0080】

【化19】



【0081】

20【化20】



【0082】前記一般式(8)～(11)中、 $L_1 \sim L_8$ は、それぞれ独立にメトキシメチル基、エトキシメチル基等のような炭素数18以下のアルコキシ基で置換されたヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

【0083】前記一般式(8)～(11)で表される化合物は、架橋効率が高く、耐刷性を向上させることができる点で好ましい。また、これらは1種のみを単独で使

用してもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0084】(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基又はN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EPA」と称する。)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に記載の単量体、オリゴマー、メラミン-ホルムアルデヒド縮合

物、尿素-ホルムアルデヒド縮合物、E P-A第0, 212, 482号に記載のアルコキシ置換化合物等が挙げられる。さらに、例えば、少なくとも2個の遊離としてN-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体も挙げることができる。中でも、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

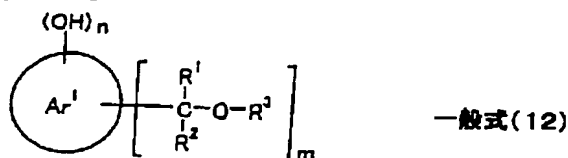
【0085】(iii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を有する、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物が挙げられる。具体的には、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられ、その他米国特許第4, 026, 705号公報、英国特許第1, 539, 192号公報に記載のエポキシ樹脂も挙げることができる。

【0086】前記架橋剤の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し5~80重量%が好ましく、10~75重量%がより好ましく、20~70重量%が最も好ましい。前記架橋剤の添加量が、5重量%未満であると、支持体上に塗設した場合の画像形成材料の耐久性が劣化し、80重量%を超えると、保存安定性が劣ることがある。

【0087】また、本発明においては、架橋剤として、特願平10-53788号に記載のものや下記一般式(12)で表されるフェノール誘導体も好適に使用することができる。

【0088】

【化21】



【0089】式中、Ar¹は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表し、該芳香族炭化水素環としては、入手性の点でベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環が好ましい。また、前記置換基としては、ハロゲン原子、炭素数12以下のアルキル基、炭素数12以下のアルコキシ基、炭素数12以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0090】中でも、高感度化が図れる点で、置換基を有していないベンゼン環、ナフタレン環、或いは、ハロゲン原子、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアルコキシ基、炭素数6以下のアルキルチオ基、ニトロ基等を置換基として有するベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。

【0091】前記R¹及びR²は、それぞれ同一でも異なる

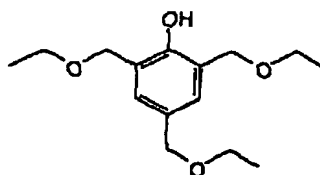
っていてもよく、水素原子又は炭素数12以下のアルキル基を表す。中でも、合成の容易性の点で、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0092】前記R³は、水素原子又は炭素数12以下のアルキル基を表す。高感度が図れる点で、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等の炭素数7以下のアルキル基が好ましい。前記mは、2~4の整数を表し、nは、1~3の整数を表す。

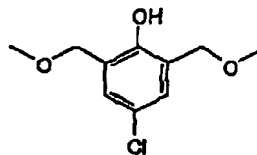
【0093】前記一般式(12)で表されるフェノール誘導体の具体例を以下に示すが(架橋剤[KZ-1]~[KZ-8])、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0094】

【化22】

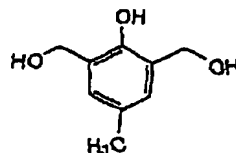


[KZ-1]

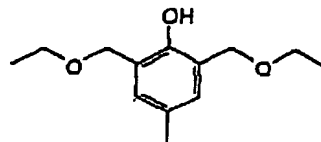


[KZ-2]

30



[KZ-3]



[KZ-4]

40

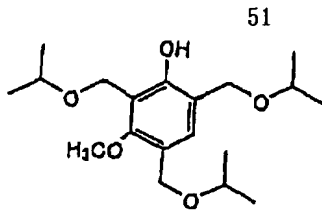
【0095】

【化23】

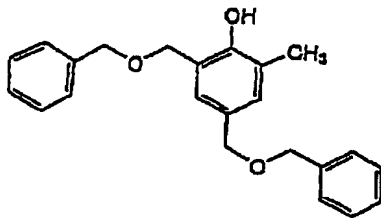
*【0096】これらのフェノール誘導体は、従来公知の方法により合成できる。例えば、前記架橋剤【KZ-1】は、フェノールと、ホルムアルデヒドと、ジメチルアミンやモルホリン等の2級アミンとを反応させ、トリ（ジアルキルアミノメチル）フェノールとし、さらに無水酢酸と反応させた後、炭酸カリウム等の弱アルカリ存在下でエタノールと反応させる、下記【反応式1】に示す反応経路で合成することができる。

【0097】

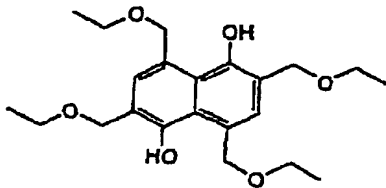
10 【化24】



【KZ-5】

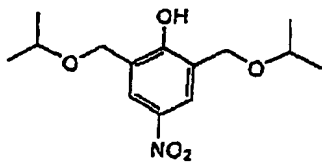


【KZ-6】



【KZ-7】

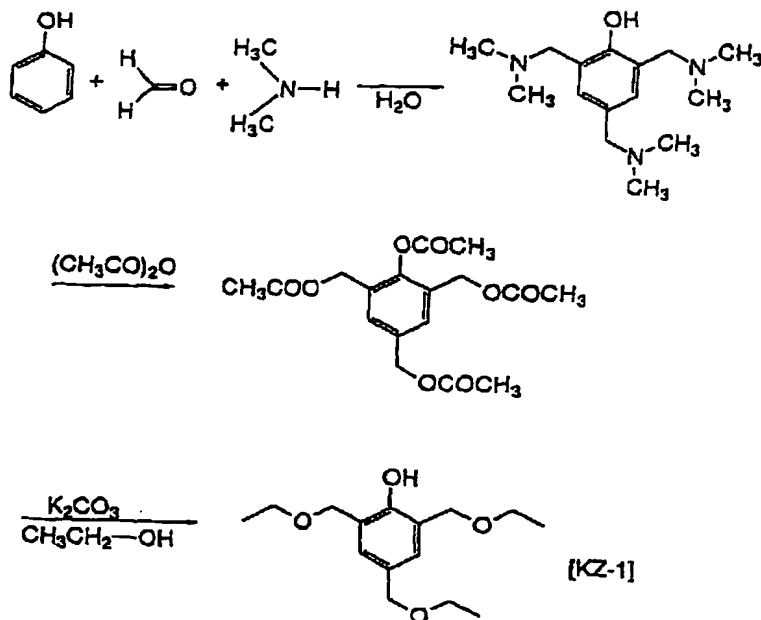
20



【KZ-8】

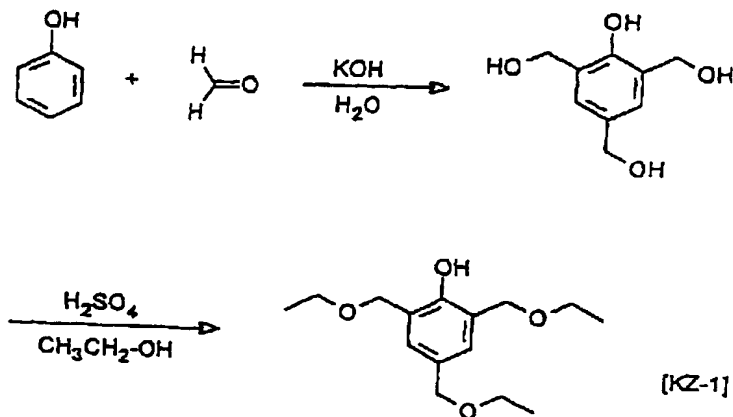
*30

【反応式1】



【0098】また、別の合成方法としては、例えば、前記架橋剤〔KZ-1〕は、フェノールと、ホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒドとを、KOH等のアルカリ存在下で反応させて、2, 4, 6-トリヒドロキシメチルフェノールとし、引き続きこれを硫酸等の酸存在下*

【反応式2】



*でエタノールと反応させる、下記【反応式2】に示す反応経路で合成することもできる。

【0099】

【化25】

【0100】前記一般式(12)で表されるフェノール誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種類以上を組合わせて使用してもよい。また、前記フェノール誘導体を合成する際、フェノール誘導体同士が縮合してできる2量体や3量体等の副生成物が、不純物として含まれる場合があるが、これらの副生成物を含有したまま用いても差し支えない。但し、フェノール誘導体における前記副生成物の存在量としては、合成した全フェノール誘導体量に対し30%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。前記存在量が、30%を超えると、画像形成性が劣化することがある。

【0101】前記フェノール誘導体を架橋剤として使用する場合、該フェノール誘導体の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し5~70重量%が好ましく、10~50重量%がより好ましい。前記フェノール誘導体の添加量が、5重量%未満であると、画像記録した際の画像部の膜強度が低下することがあり、70重量%を超えると、保存安定性が劣化することがある。

【0102】【その他の成分】本発明の画像形成材料では、必要に応じて、さらに後述の種々の化合物を添加してもよい。熱分解性物質として、オニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等を添加することにより、画像部の現像液への溶解阻止性を高めることができる。

【0103】前記オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等が挙げられる。

【0104】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ボウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレン

スルホン酸、5-ニトロ-ο-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸又はパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が特に好ましい。

【0105】前記オニウム塩を添加する際の添加量としては、画像形成材料の全重量に対し1~50重量%が好ましく、5~30重量%がより好ましく、10~30重量%が最も好ましい。本発明の平板印刷用原版を作製する場合、前記オニウム塩と水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物とは、同一層へ含有させることが好ましい。

【0106】前記芳香族スルホン化合物としては、特願平9-285754号に記載の記載の化合物等が挙げられ、前記芳香族スルホン酸エステル化合物としては、p-トルエンスルホン酸エステル類等が挙げられる。

【0107】また、高感度化を図る目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することもできる。前記環状酸無水物としては、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載の無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-Δ⁴-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マ

レイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。前記フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。

【0108】前記有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報等に記載の、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類又はカルボン酸類等が挙げられ、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸等が挙げられる。

【0109】本発明の画像形成材料に前記環状酸無水物、フェノール類、有機酸類を添加し、該画像形成材料を塗布して感光層を設けた本発明の平版印刷用原版における、前記感光層に占める環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の総含有量としては、感光層の全固形分重量に対し0.05~20重量%が好ましく、0.1~15重量%がより好ましく、0.1~10重量%が最も好ましい。

【0110】可視光域に大きな吸収を持つ染料を、画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）、アイゼンスピロンプルーC-RH（保土ヶ谷化学（株）製）等、又は特開昭62-293247号に記載の染料を挙げることができる。

【0111】これらの染料を添加することにより、画像形成後の画像部と非画像部の区別が明瞭となり、高コントラストな画像とすることができることから添加する方が好ましい。添加する場合の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し0.01~10重量%が好ましい。

【0112】現像時の現像条件に対する処理安定性を高める目的で、特開昭62-251740号、特開平3-208514号に記載の非イオン界面活性剤や特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載の両性界面活性剤を添加することができる。

【0113】前記非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0114】前記両性界面活性剤としては、例えば、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型（商品名：アモーゲンK、第一工業（株）製等）等が挙げられる。

【0115】前記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像形成材料中への添加量としては、画像記録材料の全固形分重量に対し0.05~15重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0116】また、本発明の画像形成材料を支持体上に塗布する場合には、必要に応じて、その塗膜に柔軟性を付与する目的で、可塑剤を添加することもできる。前記可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が挙げられる。

【0117】本発明の画像形成材料は、通常、前述の各種成分（即ち、前記成分（A）~（D）及びその他の成分等）を溶媒に溶解し、塗布液の状態（以下、「感光層用塗布液」という場合がある。）で使用する。従って、本発明の平版印刷用原版は、各種成分を含有する前記感光層用塗布液を所望の支持体上に塗布、乾燥して感光層を塗設することにより作製することができる。前記溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチラクトン、トルエン、水等が挙げられる。但し、本発明においては、これに限定されるものではない。これらの溶媒は、1種単独又は混合して使用することができる。

【0118】溶媒中における前述の各種成分（即ち、前

記成分(A)～(D)及びその他の成分等)の全固形分濃度としては、塗布液状の画像形成材料の全重量に対し1～50重量%が好ましい。

【0119】前記各種成分を有する感光層用塗布液を支持体上に塗布する場合、塗布、乾燥後の固形分塗布量としては、用途により異なるが、平版印刷用原版を作製する場合には、一般に、 $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の被膜特性は低下する。

【0120】支持体上に、画像形成材料(感光層用塗布液)を塗布する方法としては、公知の塗布方法の中から適宜選択して用いることができ、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等が挙げられる。

【0121】本発明の画像形成材料には、塗布性を良好する目的で、界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載のフッ素系界面活性剤を添加することができる。前記界面活性剤の添加量としては、画像形成材料の全固形分重量に対し $0.01 \sim 1$ 重量%が好ましく、 $0.05 \sim 0.5$ 重量%がより好ましい。

【0122】〔支持体〕本発明の画像形成材料の塗布に用いる支持体としては、寸法的に安定な板状物が好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のような金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0123】中でも、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、寸法安定性に優れ、比較的安価である点でアルミニウム板がより好ましい。前記アルミニウム板の中でも、純アルミニウム板、又はアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、或いは、アルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムが最も好ましい。

【0124】前記アルミニウム合金に含まれる異元素としては、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等が挙げられる。前記合金中における異元素の含有量としては、総量で10重量%以下であることが好ましく、従って、純アルミニウムを使用することがより好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは、精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものであってもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成

が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。支持体として用いる前記アルミニウム板の厚みとしては、 $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ が最も好ましい。

【0125】前記アルミニウム板は、その表面を粗面化した後に使用することが好ましい。粗面化するに先立ち、所望によりアルミニウム板表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理を行うこともできる。アルミニウム板表面の粗面化処理としては、種々の方法の中から適宜選択して用いることができ、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解して粗面化する方法又は化学的に表面を選択的に溶解させて粗面化する方法が挙げられる。前記機械的に粗面化する方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法が挙げられる。前記電気化学的に粗面化する方法としては、塩酸若しくは硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号に記載のようにそれら両者を組合わせた方法も挙げることができる。

【0126】粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じて、アルカリエッチング処理や中和処理を施した後、表面の保水性や耐摩耗性を高める目的で陽極酸化処理が施される。前記陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化被膜を形成する種々の電解質が挙げられ、一般的には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。前記電解質の濃度は、電解質の種類によって適宜決められる。

【0127】前記陽極酸化処理の条件としては、用いる電解質により種々変わるので一概に特定することができないが、一般的には、電解質濃度 $1 \sim 80$ 重量%、液温 $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $5 \sim 6.0 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間10秒～5分が適当である。陽極酸化被膜の被膜量としては、 1.0 g/m^2 以上が好ましい。前記被膜量が、 1.0 g/m^2 未満であると、十分な耐膜性が得られず、非画像部に傷が付き易くなったり、特に平版印刷用原版の場合には、印刷時に傷の部分にインキが付着する、いわゆる「傷汚れ」が生じ易くなることがある。

【0128】陽極酸化処理を施した後、アルミニウム板表面は、必要に応じて、親水化処理が施される。前記親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号、同第3,902,734号に記載のアルカリ金属シリケート(例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液)法が挙げられる。この方法では、アルミニウム板は、ケイ酸ナトリウム水溶液中に浸漬するか、或いは、電解処理される。他に、特公昭36-22063号に記載のフッ化ジルコン酸カリウム、米国特許第3,276,868号、

同第4, 153, 461号、同第4, 689, 272号に記載のポリビニルホスホン酸を用いて処理する方法等も挙げることができる。

【0129】[その他] 本発明の平版印刷用原版は、本発明の画像形成材料を所望の支持体上に塗布して、感光層を塗設することにより作製することができるが、前記感光層の形成前に、必要に応じて、支持体上に下塗り層を設けることもできる。下塗り層に用いる成分としては、種々の有機化合物が挙げられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等が挙げられる。前記有機化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、前述したジアゾニウム塩を下塗りすることも好ましい態様である。

【0130】前記下塗り層の塗布量としては、2~200mg/m²が好ましく、5~1000mg/m²がより好ましい。前記塗布量が、2mg/m²未満であると、十分な膜性が得られないことがある。一方、200mg/m²を超えて塗布しても、それ以上の効果を得ることはできない。

【0131】前記下塗り層は、下記方法により設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた下塗り層用溶液をアルミニウム板等の支持体上に塗布、乾燥して設ける方法、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた下塗り層用溶液に、アルミニウム板等の支持体を浸漬して前記有機化合物を吸着させ、その後水等で洗浄、乾燥して設ける方法、である。

【0132】前者では、前記有機化合物の0.005~10重量%濃度の下塗り層用溶液を用いることが好ましい。一方、後者では、下塗り層用溶液の前記有機化合物の濃度としては、0.01~20重量%が好ましく、0.05~5重量%がより好ましい。また、浸漬温度としては、20~90℃が好ましく、25~50℃がより好ましい。浸漬時間としては、0.1~20分が好ましく、2秒~1分がより好ましい。

【0133】前記下塗り層用溶液は、アンモニア、トリ

エチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や塩酸、リン酸等の酸性物質を用いて、pH1~12の範囲に調整することもできる。また、本発明の画像形成材料を用いて平版印刷用原版を作製する場合には、調子再現性改良を目的として黄色染料を添加することもできる。

【0134】上記の通り、本発明の平版印刷用原版は、塗布液状の本発明の画像形成材料を所望の支持体上に、所望の方法で塗布して作製することができる。本発明の平版印刷用原版は、赤外線レーザーで記録することができる他、紫外線ランプによる記録やサーマルヘッド等による熱的な記録も可能である。前記赤外線レーザーとしては、波長700~1200nmの赤外線を放射するレーザーが好ましく、同波長範囲の赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーがより好ましい。

【0135】本発明においては、露光後すぐに現像処理を行ってもよいが、露光工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理の条件としては、温度60~150℃下で、5秒~5分間とすることが好ましい。前記加熱処理としては、従来公知の種々の方法の中から適宜選択することができる。具体的には、パネルヒーターやセラミックヒーターにより画像形成材料と接触させながら加熱する方法、ランプや温風により非接触での加熱方法等が挙げられる。前記加熱処理を施すことにより、照射するレーザーの、画像記録に必要なレーザーエネルギー量の低減を図ることができる。前記加熱処理を施した後、水又はアルカリ性の水溶液を現像液として用いることにより現像処理される。

【0136】前記現像処理に用いるアルカリ性の水溶液及びその補充液としては、従来より公知のアルカリ水溶液の中から選択することができる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の無機アルカリ塩、

【0137】モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤、を挙げることができる。前記無機アルカリ塩及び有機アルカリ剤は、1種単独で用いても、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0138】前記無機アルカリ塩及び有機アルカリ剤を

用いた現像液としては、例えば、特開昭54-62004号、特公昭57-7427号に記載のアルカリ金属ケイ酸塩等の、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液を好適に挙げることができる。これは、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O (Mは、アルカリ金属を表す。)との混合比率と濃度の調整により、現像性を容易に調節することができる。

【0139】近年、特に製版・印刷業界においては、製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

【0140】この場合、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液を補充液として現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の画像形成材料を処理できる。本発明においても、この補充方式を採用することが好ましい態様である。

【0141】現像液及び補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて、種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。前記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性界面活性剤が好ましく、前記有機溶剤としては、ベンジルアルコール等が好ましい。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。

【0142】さらに、必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩若しくはカリウム塩等の無機塩系還元剤、有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0143】前記界面活性剤、有機溶剤、還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載の、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載の、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載の、水に対する溶解度が常温下で10重量%以下の有機溶剤、アルカリ剤、及び水からなる現像液組成物を好適に挙げることができる。

【0144】前記現像液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は、水洗水や界面活性剤等を含有するリ

ンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。この後処理には、これらの処理液を種々組合わせて用いることができる。

【0145】また、実質的に未使用の処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式も適用可能である。

【0146】前記のようにして得られた本発明の平版印刷版では、所望により不感脂化ガムを塗布した後、印刷工程に供することができる。より一層耐刷力を向上させる目的で、さらにバーニング処理を施すこともできる。平版印刷版をバーニング処理する場合には、バーニング処理前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載の整面液で処理することが好ましい。その処理方法としては、前記整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、整面液を平版印刷版上に塗布する方法、整面液を満たしたバット中に平版印刷版を浸漬する方法、自動コーターによる塗布方法等が挙げられる。また、塗布後にスキージ又はスキージローラーを用いて、その塗布量を均一化することも好ましい。前記整面液の塗布量としては、一般に、塗布、乾燥後の固形分量で $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0147】平版印刷版に整面液を塗布、乾燥した後、必要に応じて、バーニングプロセッサ（例えば、BP-1300、富士写真フイルム（株）製）等を用いて高温に加熱される。該加熱温度及び時間としては、画像を形成する含有成分の種類によるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で1～20分が好ましい。

【0148】バーニング処理が施された平版印刷版は、必要に応じて、適宜水洗、ガム引き等の、従来より行われている処理を施すこともできる。但し、水溶性高分子化合物等を含有する整面液を使用した場合には、ガム引き等のいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に使用することができる。

【0149】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。＜有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素の合成＞色素の合成は、上述のTHE CYANINE DYE S AND RELATED COMPOUNDS., Infrared Absorbing Dye.に記載の方法に準じて行うことができる。

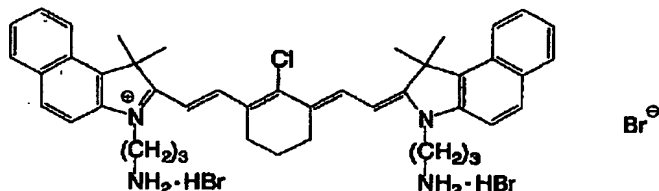
【0150】（合成例1）： $\text{A-45}(\text{T}^-=\text{ClO}_4^-)$ の合成

アセトン中に、下記構造で表される、アルカリ水解離性基を有しない化合物B-1を0.01モル、トリエチルアミン0.1モル及びトルエンスルホン酸クロリド0.02モルを混合し、室温下で2時間攪拌し、混合液を得た。得られた混合液を水中に分散した後、濾過し、黒色

63

の固体を得た。この固体をメタノールに溶解した後、この溶液をKClO₄水溶液中に添加した後、濾過して有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素A-45 (T⁻=C1O₄⁻; 例示赤外線吸収色素)を収率30%で *

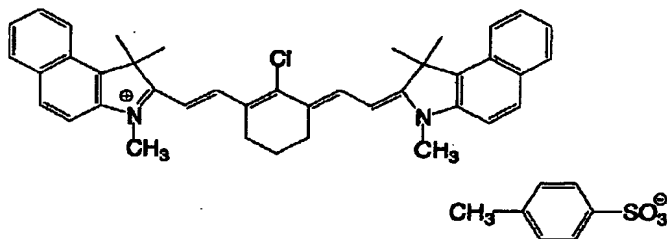
B-1



【0152】(合成例2): A-53 (T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻)の合成

下記構造で表される、アルカリ水解離性基を有しない化合物B-2を0.01モル含有するメタノール溶液中に、p-アミノフェノール0.011モル及びトリエチルアミン0.02モルを混合し、室温下で2時間攪拌し、混合液を得た。得られた混合液をp-トルエンスルホン酸水溶液に加えて分散し、析出した固体を濾取し、※

B-2



【0154】(合成例3): A-43 (T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻)の合成

下記構造で表される、アルカリ水解離性基を有しない化合物B-3を0.02モルと、下記構造で表される、アルカリ水解離性基を有しない化合物B-4を0.01モルと、トリエチルアミン0.04モルと、無水酢酸0.04モルと、をメタノール中に加えて混合し、室温下で3時間攪拌し、混合液を得た。得られた混合液をp-トルエンスルホン酸水溶液に加えて分散し、析出した固体を濾取した。さらに、この固体をメタノールに溶解した後、p-トルエンスルホン酸水溶液に加え、再び析出した固体を濾取して、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素A-43 (T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻; 例示赤外線吸収色素)を収率30%で得た。尚、¹H NMRにより、赤外線吸収色素A-43 (T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻)の構造を有していることを確認した。

【0155】

【化28】

64

*得た。尚、¹H NMRにより、赤外線吸収色素A-45 (T⁻=C1O₄⁻)の構造を有していることを確認した。

【0151】

【化26】

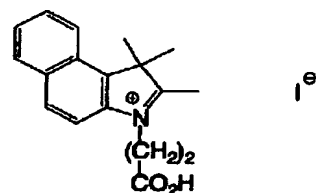
※有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素A-53 (T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻; 例示赤外線吸収色素)を収率50%で得た。尚、¹H NMRにより、赤外線吸収色素A-53 (T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻)の構造を有していることを確認した。

【0153】

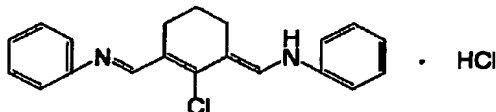
【化27】

B-3

30



B-4



40

【0156】(他の合成例) 前記合成例1で用いたB-1を、目的とする赤外線吸収色素の出発原料に代え、合成例1と同様の方法により前記例示赤外線吸収色素A-2を得た。また、前記合成例2で用いたB-2を、目的とする赤外線吸収色素の出発原料に代え、合成例2と同様の方法により前記例示赤外線吸収色素A-23及びA-24を得た。さらに、前記合成例3で用いたB-3及びB-4を、目的とする赤外線吸収色素の出発原料に代え、合成例3と同様の方法により前記例示赤外線吸収色素A-1、A-3及びA-51を得た。

50 【0157】(実施例1~10) -ポジ型の画像形成材

料-

<基板の作製>厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いてその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。このアルミニウム板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗した後、さらに20%硝酸中に20秒間浸漬し、再度水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は、約3g/*

- ・β-アラニン
- ・メタノール
- ・水

【0159】<感光層用塗布液[α]の調製>アルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素の種類を変えて、下記の各組成の化合物※

- [α]の組成-

- ・水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物 . . . 1.0g
: m、p-クレゾールノボラック樹脂(m/p=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)
- ・下記表1記載の有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素
- ・ピクトリアピュアブルー . . . 0.02g
(BOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンとした染料)
- ・フッ素系界面活性剤 . . . 0.05g
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・γ-ブチロラクトン . . . 3.0g
- ・メチルエチルケトン . . . 8.0g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール . . . 7.0g

【0160】<平版印刷用原版の作製>前記より得られた基板上に、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を変えて調製した前記感光層用塗布液[α-1] 30 ~ [α-10]を、乾燥塗布量が1.8g/m²となるようにそれぞれ塗布した後、130℃で1分間乾燥し、

*m²であった。次に、電解質溶液に7%硫酸を用い、電流密度15A/dm²により、前記アルミニウム板上に3g/m²の直流陽極酸化被膜を設け、さらに水洗、乾燥した後、下記下塗り層用溶液を塗布し、90℃雰囲気下で1分間乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は、10mg/m²であった。

【0158】<下塗り層用溶液の調製>下記組成の化合物を混合し、下塗り層用溶液を調製した。

- . . . 0.5g
- . . . 95g
- . . . 5.0g

※を混合し、10種類の感光層用塗布液[α-1]~[α-10]を調製した。

10種類の、本発明のポジ型の画像形成材料を設けた平版印刷用原版[α-1]~[α-10]を得た。

【0161】
【表1】

	ポジ型の平版 印刷用原版の 種類	赤外線吸収色素			露光波長 [μm]
		種類	T ⁻	添加量 [×10 ⁻⁴ mol]	
実施例1	α-1	A-1	ClO ₄ ⁻	4	840
実施例2	α-2	A-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例3	α-3	A-3	BF ₄ ⁻	4	840
実施例4	α-4	A-24	BF ₄ ⁻	4	1064
実施例5	α-5	A-23	BF ₄ ⁻	4	1064
実施例6	α-6	A-43	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例7	α-7	A-51	-	4	840
実施例8	α-8	A-45	ClO ₄ ⁻	4	840
実施例9	α-9	A-53	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例10	α-10	A-45	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
比較例1	α-11	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	2.8	840
比較例2	α-12	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840

【0162】(比較例1～2)前記実施例1～10で用いた、前記表1記載のアルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶性赤外線吸収色素を、アルカリ水解離性基を有しない赤外線吸収色素B-2 (T⁻ = CH₃C₆H₄SO₃⁻) に代え、さらにその添加量を表1に示す通りとしたこと以外、前記実施例1～10と同様にしてポジ型の平版印刷用原版 [α-11] 及び [α-12] を得た。

【0163】(実施例11～20) -ポジ型の画像形成材料-

<水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物 (共重合体) の合成>

(合成例4 (共重合体P)) 攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツロフラスコに、メタクリル酸31.0g (0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g (0.36モル) 及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら攪拌した。この混合物中に、さらにトリエチルアミン36.4g (0.36モル) を滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下でさらに30分間混合物を攪拌した。

【0164】得られた反応混合物中に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g (0.30モル) を加え、油浴にて70℃に温めながら前記反応混合物を1時間攪拌した。反応終了後、攪拌する水1L中にこの反応混合物を投入し、30分間攪拌した。これを濾過して析出物を採取した後、水500mlでスラリーとした後、該スラリーを濾過し、得られた固体を乾燥してN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミドの白色固体を得た (収量46.9g)。

- [β] の組成 -

20* 【0165】次に、攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツロフラスコに、上記より得られたN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド5.04g (0.0210モル) と、メタクリル酸エチル2.05g (0.0180モル) と、アクリロニトリル1.11g (0.021モル) と、N,N-ジメチルアセトアミド20gと、を入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら攪拌した。得られた混合物に、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (商品名: 「V-65」、和光純薬 (株) 製) 0.15gを加え、65℃に保ちながら窒素気流下で2時間混合物を攪拌した。

【0166】この混合物中に、さらにN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド5.04g、メタクリル酸エチル2.05g、アクリロニトリル1.11g、N,N-ジメチルアセトアミド20g及び前記「V-65」0.15gの混合物を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに65℃下で2時間攪拌を行った。反応終了後、この混合物中にメタノール40gを加え、冷却した後、これを攪拌する水2L中に投入し、30分間攪拌した後、析出物を濾過により採取し、乾燥して白色固体の共重合体P15gを得た。該共重合体Pの重量平均分子量 (ポリスチレン標準) をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、53000であった。

【0167】<感光層用塗布液 [β] の調製>アルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶性赤外線吸収色素の種類を変えて、下記の各組成の化合物を混合し、10種類の感光層用塗布液 [β-1] ～ [β-10] を調製した。

*

- ・水不溶性、且つアルカリ水可溶性の高分子化合物
 - ：前記共重合体P（重量平均分子量53000）・・・11.0g
- ・下記表2記載の有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素
 - ・p-トルエンスルホン酸・・・0.002g
 - ・ピクトリアピュアブルー・・・0.02g
 （BOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンとした染料）
 - ・フッ素系界面活性剤・・・0.05g
 （メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）
 - ・γ-ブチロラクトン・・・8.0g
 - ・メチルエチルケトン・・・8.0g
 - ・1-メトキシ-2-プロパノール・・・4.0g

【0168】＜平版印刷用原版の作製＞前記実施例1～10で用いた基板と同様の基板上に、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を変えて調製した前記感光層用塗布液[β-1]～[β-10]を、乾燥塗布量が1.8g/m²となるように塗布した後、130℃で*

*1分間乾燥し、10種類の、本発明のポジ型の画像形成材料を設けた平版印刷用原版[β-1]～[β-10]を得た。

【0169】

【表2】

	ポジ型の平版印刷用原版の種類	赤外線吸収色素			露光波長 [μm]
		種類	T ⁻	添加量 [×10 ⁻⁴ mol]	
実施例11	β-1	A-1	ClO ₄ ⁻	4	840
実施例12	β-2	A-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例13	β-3	A-3	BF ₄ ⁻	4	840
実施例14	β-4	A-24	BF ₄ ⁻	4	1064
実施例15	β-5	A-23	BF ₄ ⁻	4	1064
実施例16	β-6	A-43	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例17	β-7	A-51	—	4	840
実施例18	β-8	A-45	ClO ₄ ⁻	4	840
実施例19	β-9	A-53	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例20	β-10	A-45	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
比較例3	β-11	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	2.6	840
比較例4	β-12	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840

【0170】（比較例3～4）前記実施例11～20で用いた、前記表2記載のアルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を、アルカリ水解離性基を有しない赤外線吸収色素B-2（T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻）に代え、さらにその添加量を表2に示す通りとしたこと以外、前記実施例11～20と同様にしてポジ型の平版印刷用原版[β-11]及び[β-12]を得た。

【0171】＜感度及び現像ラチチュードの評価＞実施例1～20及び比較例1～4より得られた平版印刷版[α-1]～[α-12]及び[β-1]～[β-12]を、前記表1及び2に示すように、波長840nmの半導体レーザー又は波長1064nmのYAGレーザーを用いて露光した。どちらのレーザーを用いるかについては、含有する赤外線吸収色素の吸収波長に応じて適

宜選択した。露光後、富士写真フイルム（株）製現像液DP-4及びリンス液FR-3（1：7）を装填した自動現像機（「PSプロセッサ900VR」，富士写真フイルム（株）製）を用いて現像処理した。前記現像液DP-4としては、1：6で希釈したものと、1：12で希釈したものの二水準を用意した。前記DP-4の1：6で希釈した現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求め、感度の指標（mJ/cm²）とした。この測定値（mJ/cm²）が小さいほど、平版印刷版の感度が高いことを示す。

【0172】次に、1：6で希釈した現像液（標準）と、より希薄な1：12で希釈した現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求め、両者の感度の差を現像ラチ

ュードの指標とした。その差が小さいほど現像ラチチュードが良好であり、 $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であれば、実用可能なレベルである。評価結果を下記表3及び4に示す。

【0173】＜保存安定性の評価＞実施例1～20及び比較例1～4より得られた平版印刷版〔 $\alpha-1$ 〕～〔 $\alpha-12$ 〕及び〔 $\beta-1$ 〕～〔 $\beta-12$ 〕を温度 60°C 、湿度 $45\% \text{ RH}$ の環境下で3日間強制保存し、その後、前記同様の方法でレーザー露光及び現像処理を行い、同様にして感度を求め、前記結果との比較により求めたエ*

*エネルギー差 (mJ/cm^2)、即ち、感度の変動を保存安定性の指標とした。この感度の変動は、 $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であれば、保存安定性は良好であり、実用可能なレベルと言える。評価結果を下記表3及び4に示す。

【0174】＜色素汚れの評価＞得られた平版印刷板〔 $\alpha-1$ 〕～〔 $\alpha-12$ 〕及び〔 $\beta-1$ 〕～〔 $\beta-12$ 〕を用い、形成した非画像部の色素汚れを目視により官能評価を行った。

【0175】

【表3】

	ボジ型の平版印刷用原版の種類	赤外線吸収色素		感度 [mJ/m^2]	現像ラチチュード [mJ/m^2]	保存安定性 (*) [mJ/m^2]	色素汚れ
		種類	T ⁻				
実施例1	$\alpha-1$	A-1	ClO_4^-	115	5	15	無し
実施例2	$\alpha-2$	A-2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	110	5	10	無し
実施例3	$\alpha-3$	A-3	BF_4^-	110	10	10	無し
実施例4	$\alpha-4$	A-24	BF_4^-	120	5	10	無し
実施例5	$\alpha-5$	A-23	BF_4^-	115	10	20	無し
実施例6	$\alpha-6$	A-43	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	120	15	20	無し
実施例7	$\alpha-7$	A-51	—	125	25	20	無し
実施例8	$\alpha-8$	A-45	ClO_4^-	110	5	10	無し
実施例9	$\alpha-9$	A-53	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	110	5	10	無し
実施例10	$\alpha-10$	A-45	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	115	10	10	無し
比較例1	$\alpha-11$	B-2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	135	25	20	無し
比較例2	$\alpha-12$	B-2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	125	25	20	発生

*1: 経時後のエネルギー変化量

【0176】

【表4】

	ポジ型の 平版印刷 用原版の 種類	赤外線吸収色素		感度 [mJ/m ²]	現像 ラチチュード [mJ/m ²]	保存安定性 (*) [mJ/m ²]	色素汚れ
		種類	T ⁻				
実施例11	$\beta-1$	A-1	ClO_4^-	110	5	10	無し
実施例12	$\beta-2$	A-2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	115	5	10	無し
実施例13	$\beta-3$	A-3	BF_4^-	115	10	10	無し
実施例14	$\beta-4$	A-24	BF_4^-	115	5	10	無し
実施例15	$\beta-5$	A-23	BF_4^-	115	10	15	無し
実施例16	$\beta-6$	A-43	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	120	15	20	無し
実施例17	$\beta-7$	A-51	—	125	20	20	無し
実施例18	$\beta-8$	A-45	ClO_4^-	110	10	10	無し
実施例19	$\beta-9$	A-53	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	110	5	10	無し
実施例20	$\beta-10$	A-45	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	115	10	10	無し
比較例3	$\beta-11$	B-2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	130	25	20	無し
比較例4	$\beta-12$	B-2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	125	25	20	発生

* 1: 経時後のエネルギー変化量

【0177】上記結果より、アルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を用いた本発明の画像形成材料を設けた平版印刷版〔 $\alpha-1$ 〕～〔 $\alpha-10$ 〕及び〔 $\beta-1$ 〕～〔 $\beta-10$ 〕では、赤外線レーザーに対する高感度化を達成することができ、その反面、赤外線吸収色素による非画像部の色素汚れを生ずることもなかった。また、前記2水準の現像液を用いたときのそれぞれの感度差が極めて小さく、十分な現像ラチチュードを得ることができ、さらに強制保存前後での感度変動も小さく、十分な保存安定性を得ることができた。上記のうち、赤外線吸収色素として、特にA-2、A-45又はA-53を用いることで、感度及び保存安定性が極めて高く、現像性に優る現像ラチチュードの極めて良好な本発明の平版印刷版（〔 $\alpha-2$ 〕、〔 $\alpha-8$ 〕、〔 $\alpha-9$ 〕及び〔 $\beta-2$ 〕、〔 $\beta-8$ 〕、〔 $\beta-9$ 〕）を得ることができた。これは、A-2、A-45又はA-53中のアルカリ水解離性基のpKaが最適であったためと考えられる。

【0178】一方、アルカリ水解離性基を有しない赤外線吸収色素を用いて作製した平版印刷版〔 $\alpha-11$ 〕～*40

—〔 γ 〕の組成—

- ・フェノールとホルムアルデヒドとの共重合ノボラック樹脂
(重量平均分子量10000) . . . 1.5 g
- ・熱により酸を発生する化合物(下記酸発生剤X-1) . . . 0.15 g
- ・下記表5記載の有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素
- ・酸により架橋する架橋剤(下記架橋剤MM-1) . . . 0.50 g
- ・フッ素系界面活性剤 . . . 0.03 g
- (メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・メチルエチルケトン . . . 15 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール . . . 10 g

*〔 $\alpha-12$ 〕及び〔 $\beta-11$ 〕～〔 $\beta-12$ 〕では、実施例と同量の赤外線吸収色素を用いた比較例2及び4の場合には、ある程度の感度は得られたものの、非画像部に赤外線吸収色素による色素汚れが発生し、この色素汚れの発生防止を考慮して赤外線吸収色素の添加量を減量した比較例1及び3では、非画像部での赤外線吸収色素による色素汚れの発生はなかったが、十分な感度を得ることはできなかった。また、現像ラチチュード及び保存安定性についても、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素を用いて作製した、前記本発明の画像形成材料を設けた平版印刷版〔 $\alpha-1$ 〕～〔 $\alpha-10$ 〕及び〔 $\beta-1$ 〕～〔 $\beta-10$ 〕よりも劣っていた。

【0179】(実施例23～33)－ネガ型の画像形成材料－

＜感光層用塗布液〔 γ 〕の調製＞アルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶な赤外線吸収色素の種類を変えて、下記に示す各組成の化合物を混合し、10種類の感光層用塗布液〔 $\gamma-1$ 〕～〔 $\gamma-10$ 〕を調製した。

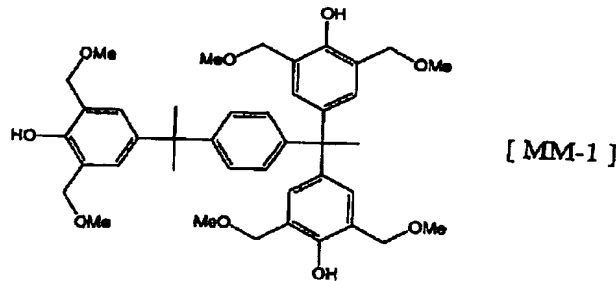
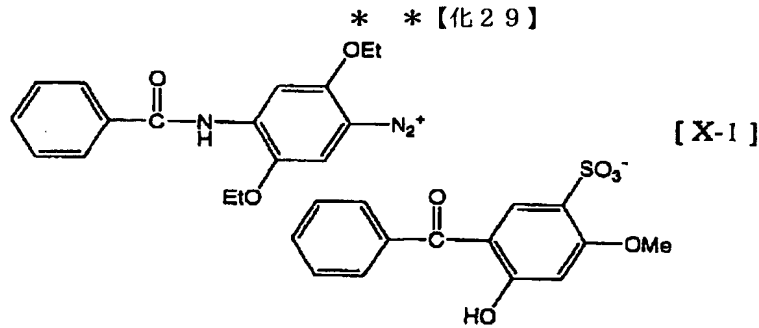
75

・メチルアルコール

76

・・・ 5.0g

【0180】



【0181】＜平版印刷用原版の作製＞前記実施例1～10で用いた基板と同様の基板上に、アルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶性赤外線吸収色素を変えて調製した前記感光層用塗布液〔γ-1〕～〔γ-10〕を、乾燥塗布量が1.3g/m²となる※

※ように塗布した後、100℃で1分間乾燥し、10種類の、本発明のネガ型の画像形成材料を設けた平版印刷用原版〔γ-1〕～〔γ-10〕を得た。

【0182】

【表5】

	ネガ型の平版印刷用原版の種類	赤外線吸収色素			露光波長 [μm]
		種類	T ⁻	添加量 [×10 ⁻⁴ mol]	
実施例21	γ-1	A-1	ClO ₄ ⁻	4	840
実施例22	γ-2	A-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例23	γ-3	A-3	BF ₄ ⁻	4	840
実施例24	γ-4	A-24	BF ₄ ⁻	4	1064
実施例25	γ-5	A-23	BF ₄ ⁻	4	1064
実施例26	γ-6	A-43	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例27	γ-7	A-51	—	4	840
実施例28	γ-8	A-45	ClO ₄ ⁻	4	840
実施例29	γ-9	A-53	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
実施例30	γ-10	A-45	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840
比較例5	γ-11	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	2.6	840
比較例6	γ-12	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	4	840

【0183】（比較例5～6）前記実施例21～30で用いた、前記表5記載のアルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶性赤外線吸収色素を、アルカリ水解離性基を有しない赤外線吸収色素B-2（T⁻=CH₃C₆H₄SO₃⁻）に代え、さらにその添加量を表

2に示す通りとしたこと以外、前記実施例21～30と同様にしてネガ型の平版印刷用原版〔γ-11〕及び〔γ-12〕を得た。

【0184】＜感度及び現像ラチチュードの評価＞実施例21～30及び比較例5～6より得られた平版印刷版

〔 $\gamma-1$ 〕～〔 $\gamma-12$ 〕を、下記表6に示すように、波長830nmの半導体レーザー又は波長1064nmのYAGレーザーを用いて露光した。どちらのレーザーを用いるかについては、含有する赤外線吸収色素の吸収波長に応じて適宜選択した。露光後、140℃のオーブンで1分間加熱処理した後、富士写真フイルム（株）製の現像液DP-4及びリンス液FR-3（1：7）を装填した自動現像機（「PSプロセッサ900VR」，富士写真フイルム（株）製）を用いて現像処理した。前記現像液DP-4としては、前記実施例1～20と同様、1：6及び1：12の各々に希釈した二水準を用意した。感度及び現像ラチチュードは、前記実施例1～20と同様にして求めた。感度は、その測定値（mJ/cm²）が小さいほど、平版印刷版の感度は高く、現像ラチチュードは、その値の差が小さいほど良好であり、20mJ/cm²以下であれば、実用可能なレベルであ

＊る。

【0185】＜保存安定性の評価＞実施例21～30及び比較例5～6より得られた平版印刷版〔 $\gamma-1$ 〕～〔 $\gamma-12$ 〕を、温度60℃、湿度45%RHの環境下で3日間強制保存し、その後、前記同様の方法でレーザー露光、加熱処理（140℃）及び現像処理を行い、同様にして感度を求め、前記結果との比較により求めたエネルギー差（mJ/cm²）、即ち、感度の変動を保存安定性の指標とした。この感度の変動は、20mJ/cm²以下であれば、保存安定性は良好であり、実用可能なレベルといえる。評価結果を下記表6に示す。

【0186】また、平版印刷版の色素汚れの評価は、実施例1～20と同様に行った。

【0187】

【表6】

	ネガ型の平版印刷用原版の種類	赤外線吸収色素		感度 [mJ/m ²]	現像ラチチュード [mJ/m ²]	保存安定性 (*1) [mJ/m ²]	色素汚れ
		種類	T ⁻				
実施例21	$\gamma-1$	A-1	ClO ₄ ⁻	240	5	15	無し
実施例22	$\gamma-2$	A-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	230	5	20	無し
実施例23	$\gamma-3$	A-3	BF ₄ ⁻	230	10	10	無し
実施例24	$\gamma-4$	A-24	BF ₄ ⁻	240	10	10	無し
実施例25	$\gamma-5$	A-23	BF ₄ ⁻	250	5	15	無し
実施例26	$\gamma-6$	A-43	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	265	20	20	無し
実施例27	$\gamma-7$	A-51	—	270	20	20	無し
実施例28	$\gamma-8$	A-45	ClO ₄ ⁻	230	10	10	無し
実施例29	$\gamma-9$	A-53	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	235	5	5	無し
実施例30	$\gamma-10$	A-45	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	240	10	10	無し
比較例5	$\gamma-11$	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	275	25	20	無し
比較例6	$\gamma-12$	B-2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	270	25	20	発生

*1: 経時後のエネルギー変化量

【0188】上記結果より、アルカリ水解離性基を有する、有機溶媒及びアルカリ水に可溶性赤外線吸収色素を用いた本発明の画像形成材料を設けた平版印刷版〔 $\gamma-1$ 〕～〔 $\gamma-10$ 〕では、赤外線レーザーに対する高感度化を達成することができ、その反面、非画像部に赤外線吸収色素による色素汚れを生ずることもなかった。また、前記2水準の現像液を用いたときのそれぞれの感度差が極めて小さく、十分な現像ラチチュードを得ることができ、さらに強制保存前後での感度変動も小さく、十分な保存安定性を得ることができた。上記のうち、赤外線吸収色素として、特にA-2、A-45又はA-53を用いることにより、感度及び保存安定性が極めて高く、現像性に優る現像ラチチュードの極めて良好な本発明の平版印刷版（〔 $\gamma-2$ 〕，〔 $\gamma-8$ 〕，〔 $\gamma-9$ 〕）を

得ることができた。これは、A-2、A-45又はA-53中のアルカリ水解離性基のpKaが最適であったためと考えられる。

【0189】一方、アルカリ水解離性基を有しない赤外線吸収色素を用いて作製した平版印刷版〔 $\gamma-11$ 〕及び〔 $\gamma-12$ 〕では、実施例と同量の赤外線吸収色素を用いた比較例6の場合には、ある程度の感度は得られたものの、非画像部に残存する赤外線吸収色素による色素汚れが発生し、この色素汚れの発生防止を考慮して赤外線吸収色素の添加量を減量した比較例5では、非画像部での赤外線吸収色素による色素汚れは生じなかったが、十分な感度を得ることはできなかった。また、現像ラチチュード及び保存安定性についても、有機溶媒及びアルカリ水に可溶性赤外線吸収色素を用いて作製した、前記

本発明の画像形成材料を設けた平版印刷版〔γ-1〕～〔γ-10〕よりも劣っていた。

【0190】

【発明の効果】本発明によれば、高感度で、かつ現像液条件に対する現像安定性、即ち、現像ラチチュード及び保存安定性に優るポジ型又はネガ型の画像形成材料を提*

*供することができる。特に、赤外線レーザーによるダイレクト製版が可能であり、高感度で、且つ現像ラチチュードに優れるとともに、非画像部における色素汚れの発生のない画像を形成しうる平版印刷用原版の作製に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA11 AB03 AB09
AB16 AC08 AD01 AD03 BC73
DA31 EA04 FA10 FA17
2H048 CA04 CA12 CA17
2H096 AA06 BA01 BA11 CA03 CA05
CA12 EA04 EA23 GA09 GA17
GA22
2H114 AA04 BA01 BA05 BA10 DA59
GA05